



**Katia Alexandra
Martins Dias da Silva**

Análise do envelhecimento acelerado de polímeros



**Katia Alexandra
Martins Dias Da Silva**

Análise do envelhecimento acelerado de polímeros

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Professor Auxiliar convidado do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente	Prof. Doutor Leonel Marques Vitorino Joaquim Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro
Arguente	Prof. Doutor Joel Oliveira Correia Vasco Professor Auxiliar da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria
Orientador	Prof. Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça Investigador Principal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro
Co-Orientador	Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Um especial agradecimento ao meu orientador Professor Manuel Graça, sempre atento, disponível e paciente, assim como ao meu coorientador, ao Professor Victor Neto. Obrigada a toda a equipa da J. Prior - Fábrica de Plásticos, Lda pelas condições de trabalho proporcionadas, assim como toda a ajuda que foram tentando dar ao longo deste ano. Quero também salientar que foi com enorme prazer que fiz parte do grupo de trabalho do Laboratório de Sólidos Não Cristalinos (LNC) onde existe um ambiente agradável e propício à elaboração deste trabalho. Aos elementos deste grupo agradeço o bom ambiente e a ajuda que me disponibilizaram durante este trabalho. Em particular ao Bruno Melo que me ajudou e apoiou nas medições elétricas, que sempre me ajudaram quando mais precisei. Obrigada ao Professor António Bastos e ao Engenheiro Ricardo Beja, do Departamento de Engenharia Mecânica desta academia, por toda a ajuda e apoio nos ensaios mecânicos realizados. Obrigada a todos os professores deste departamento, em particular, por me terem ensinado tudo o que sei hoje, com profissionalismo, dedicação, entrega e paixão pelo que fazem diariamente. Obrigada a esta academia por todas as excelentes condições e profissionais que aqui se encontram, a melhor do país sem dúvida!

Obrigada aos meus pais, à minha avó e família mais próxima, por me terem sempre apoiado para atingir este objetivo, por me proporcionarem a oportunidade de concretizar este meu sonho. Sem vocês nunca estaria aqui, obrigada do fundo do coração por tudo o que sacrificam a cada dia por mim.

Obrigada aos meus amigos de sempre, que sempre me apoiaram. Obrigada às minhas melhores amigas por todos estes anos de amizade e apoio.

Obrigada igualmente aos meus colegas de curso, têm sido os melhores anos da minha vida académica!

O maior agradecimento vai para o meu namorado Mark Neves, obrigada por teres estado presente, por me teres apoiado ao longo deste percurso académico, obrigada por me teres ajudado naquilo que podias neste trabalho. Não foi fácil atingir este objectivo, mas obrigada pelo apoio e pela presença

Palavras-chave

Polímeros, Envelhecimento acelerado, ABS, Medições Eléctricas, Ensaio de Tracção

Resumo

O principal objetivo deste trabalho consiste na análise do envelhecimento acelerado de polímeros, através de ensaios mecânicos e por espectroscopia de impedâncias.

Tendo por base a revisão da literatura verificou-se que, normalmente, apenas são usados ensaios de base ótica e mecânica para determinar características como a resistência do polímero devido a defeitos provocados pela sua exposição solar a longo prazo.

São três os principais fatores que provocam um envelhecimento dos mais variados materiais: a radiação solar, em particular os raios UV; a temperatura; e a humidade. Assim, o estudo do efeito destes fatores na alteração física e/ou química dos materiais não pode ser vista de forma independente. Além desta interatividade é necessário ter em consideração que para cada material esta degradação é maximizada com uma determinada gama de radiação solar, diferentes ciclos de temperatura e também de humidade. Estes fatores em conjugação com outros efeitos, que poderemos chamar secundários, como por exemplo agentes poluentes, fenómenos biológicos, chuvas ácidas, que aceleram a degradação dos materiais.

Na presente dissertação, a influência da radiação UV, da temperatura e humidade na degradação do material polimérico ABS foi estudada recorrendo a análises estruturais, morfológicas e mecânicas. O trabalho será concluído com a análise elétrica feita a correlação destas propriedades com os fenómenos de degradação.

Keywords

Polymer, Accelerated Aging, ABS, Electrical measurements, traction test

Abstract

The main objective of this work is the analysis of the accelerated aging of polymers, by mechanical characterization techniques and impedance spectroscopy.

Based on the literature review it has been found that, typically, only optical and mechanical based tests are used to determine characteristics such as polymer resistance due to defects caused by its long term to sun exposure.

There are three main factors that cause aging of most varied materials: solar radiation, in particular UV rays; temperature; and humidity. Thus, the study of the effect of these factors on the physical and / or chemical alteration of the materials cannot be seen independently. Besides this interactivity, it is necessary to consider that for each material this degradation is maximized by to certain range of solar radiation, different cycles of temperature and also of humidity. These factors in combination with other effects, which can be call secondary, such as pollutants, biological phenomena, acid rain, which accelerate the degradation of materials.

In this thesis, the influence of UV radiation, temperature and humidity on the degradation of ABS polymer material to correlation between these properties and the degradation phenomena will be made by means of structural, morphological and mechanical analyzes. The work will be concluded with the electrical analysis made the correlation of these properties with the phenomena of degradation.

Mots-clés

Polymères, ABS, Vieillissement accéléré, Mesure électriques, Essais de traction

Resumé

L'objectif principal de cette étude est l'analyse du vieillissement accéléré des polymères par la spectroscopie d'impédance et les essais mécaniques.

Sur la base de l'examen de la littérature, il a été constaté que l'on utilise normalement seulement les tests mécaniques et optiques de base pour déterminer les caractéristiques telles que la résistance du polymère en raison des défauts causés par son exposition solaire à long terme.

Il y a trois principaux facteurs qui causent le vieillissement des divers matériaux, rayonnement solaire, en particulier les rayons UV, température et humidité. Ainsi, l'étude de l'effet de ces facteurs sur le changement physique et/ou de matières chimiques ne peut être considéré indépendamment. Au-delà de cette interactivité, il est nécessaire de considérer que, pour chaque matériaux cette dégradation est maximisée avec une gamme de donnée du rayonnement solaire, différents cycles de température et d'humidité aussi. Ces facteurs en conjugaison avec d'autres effets, que nous appelons secondaires, tels que les polluants, les phénomènes biologiques, les pluies acides, qui accélèrent la dégradation des matériaux.

Dans ce mémoire, l'influence du rayonnement UV, la température et l'humidité dans la dégradation de la matière polymère ABS a été étudiée par analyse structurale, morphologique et mécanique. Le travail sera complété par l'analyse électrique de la corrélation de ces propriétés avec les phénomènes de dégradation

Índice

Lista de Figuras.....	III
Lista de Tabelas.....	V
Simbologia	VII
Capítulo 1- Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	1
1.2 Estrutura da dissertação.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 Polímeros.....	3
2.2 Envelhecimento acelerado	4
2.3 Características físicas	5
2.4 Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).....	6
2.5 Características do ABS	8
2.5.1 Temperatura de transição vítrea	8
2.5.2 Temperatura de fusão	8
2.6 Características de polímeros.....	8
2.6.1 Adsorção	8
2.6.2 Absorção	9
2.6.3 Espessura do corpo de prova.....	9
2.6.4 Índice de fluidez	9
2.6.5 Presença de água em polímeros	9
2.6.6 Higroscopia	10
2.7 Propriedades mecânicas.....	10
2.7.1 Módulo de Young.....	10
2.7.2 Coeficiente de Poisson	11
2.7.3 Ensaio de tracção	11
2.7.4 Tensão de engenharia e deformação de engenharia	13
2.7.5 Comportamento tensão-deformação	14
2.7.6 Ductilidade	15
2.7.7 Tenacidade.....	15
2.7.8 Resiliência	15
2.8 Propriedades térmicas.....	16
2.9 Propriedades elétricas	17

2.10	Propriedades Químicas.....	17
Capítulo 3- Metodologia.....		19
3.1	Produção das peças de teste	19
3.2	Normas de ensaio.....	20
3.3	Procedimento Experimental na Câmara de Envelhecimento.....	22
3.4	Procedimento Experimental na Estufa	24
3.5	Procedimento Experimental das Medições Elétricas	25
3.5.1	Condutividade DC	25
3.5.2	Condutividade AC	26
3.6	Procedimento Experimental dos Ensaios de Tração com o Aramis	28
3.7	Procedimento Experimental da análise das amostras com microscópio ótico	29
3.8	Formalismos Físico Matemáticos.....	30
3.8.1	Equação de Arrhenius.....	30
3.8.2	Fenómeno de <i>Annealing</i>	30
Capítulo 4- Análise de Resultados e Discussão		31
4.1	Análise de resultados	31
4.1.1	Ensaios de Tração	31
4.1.2	Medições Elétricas	35
4.1.3	Analogia entre propriedades elétricas e mecânicas.....	40
4.1.4	Microscópio Ótico.....	42
Capítulo 5- Conclusões e Trabalho Futuro		45
5.1	Conclusões	45
5.2	Trabalho Futuro.....	46
Referências Bibliográficas.....		47

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Estrutura de um polímero amorfo [9].	4
Figura 2.2 - Estrutura de um polímero semicristalino [8].	4
Figura 2.3 - Estrutura química da acrilonitrila [16].	6
Figura 2.4 - Estrutura química do butadieno [16].	6
Figura 2.5 - Estrutura química do estireno [17].	6
Figura 2.6 - Imagem da matéria prima utilizada (ABS).	7
Figura 2.7 - Diagrama que mostra o valor do módulo de Young em função da densidade para diferentes classes de materiais e, discriminadamente, para alguns metais e ligas [25].	10
Figura 2.8 - Ilustração de Coeficiente de Poisson [38].	11
Figura 2.9 - Esquema de um corpo de prova submetido à carga de tração [63].	12
Figura 2.10 - Dispositivo usado para realizar ensaios tensão-deformação por tração [63].	13
Figura 2.11 - Alongamento de uma barra cilíndrica submetido a uma carga uniaxial [31].	14
Figura 2.12 - Gráfico de tensão-deformação correspondente à deformação elástica para ciclos de carga e descarga [40].	14
Figura 2.13 - Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos [31].	16
Figura 3.1 - Molde utilizado para a produção dos provetes e das placas.	20
Figura 3.2 - Provetes tipo 1A e 1B [46].	21
Figura 3.3 - Provetes tipo 1BA e 1BB [46].	22
Figura 3.4 - Provetes tipo 5A e 5B [46].	22
Figura 3.5 - Imagem dos provetes usados, modelação 3D e fotografia real.	24
Figura 3.6 - Máquina de Envelhecimento Q-Sun Xe-1 com o respetivo posicionamento das amostras.	24
Figura 3.7 - Estufa utilizada para os envelhecimentos a 80 °C e as respetivas amostras.	25
Figura 3.8 - Amostra utilizada nas medições elétricas.	25
Figura 3.9 - Proвете pintado para ensaio de tração no sistema Aramis.	29
Figura 3.10 - Montagem do sistema Aramis na máquina de ensaios de tração.	29
Figura 3.11 - Microscópio Olympus BH-2.	29
Figura 4.1 - Ductilidade em função do tempo de envelhecimento.	32
Figura 4.2 - Tenacidade em função do tempo de envelhecimento.	32
Figura 4.3 - Resiliência em função do tempo de envelhecimento.	33
Figura 4.4 - Módulo de Young em função do tempo de envelhecimento.	33
Figura 4.5 - Coeficiente de Poisson em função do tempo de envelhecimento.	34
Figura 4.6 - Tensão de rutura em função do tempo de envelhecimento.	34
Figura 4.7 - Tensão de deformação em função do tempo de envelhecimento.	35
Figura 4.8 - Energia de ativação e condutividade DC em função do tempo de envelhecimento.	36
Figura 4.9 - Condutividade AC em função do inverso da temperatura a 10 kHz.	38
Figura 4.10 - Condutividade AC em função do inverso da temperatura a 10 kHz.	39
Figura 4.11 - Condutividade DC em função do inverso da temperatura.	40
Figura 4.12 - Condutividade DC em função do inverso da temperatura.	40
Figura 4.13 - Comparação das propriedades mecânicas e elétricas em função do tempo de envelhecimento.	41

Figura 4.14 - Comparação das propriedades mecânicas e elétricas em função do tempo de envelhecimento.	41
Figura 4.15 - Amostra base visualizada com objetiva x10	42
Figura 4.16 - Amostra base visualizada com a objetiva x50	42
Figura 4.17 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na estufa a 80 °C, com a objetiva x10 ...	42
Figura 4.18 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na estufa a 80 °C, com a objetiva x50 ...	42
Figura 4.19 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na câmara Q-Sun, com objetiva x10	43
Figura 4.20 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na câmara Q-Sun, com objetiva x50	43

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Tabela comparativa das dimensões dos vários tipos de provetes [47].....	22
Tabela 4.1 - Dados obtidos para medições elétricas DC.	37
Tabela 4.2 - Dados obtidos para medições elétricas AC	38

Simbologia

<i>ABS</i>	Acrilonitrila Butadieno Estireno	-
<i>SAN</i>	Co-polímero de acrilonitrila e estireno	-
<i>PC</i>	Policarbonato	-
<i>PA</i>	Poliamida	-
<i>PS</i>	Poliestireno	-
<i>PVC</i>	Policloreto de vinila	-
<i>DEEE</i>	Depósito de equipamentos elétricos e eletrônicos	-
<i>PBDE</i>	Polibutadieno de Baixa Densidade	-
<i>PBB</i>	Polibromobifenilo	-
<i>EDS</i>	Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia	-
<i>DC</i>	Corrente alternada	A
<i>AC</i>	Corrente contínua	A
ϵ'	Constante dielétrica relativa - parte real	N/m ²
ϵ''	Constante dielétrica relativa - parte imaginária	N/m ²
ϵ_0	Permitividade no vácuo	F/m
ϵ_r	Permitividade relativa	F/m
k_B	Constante de Boltzmann	J/K ou eV/K
<i>f</i>	Frequência	kHz
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
<i>E</i>	Módulo de Young	GPa ou MPa
σ	Tensão aplicada	N
ϵ	Deformação elástica longitudinal	mm
ν	Coefficiente de Poisson	-
σ_r	Tensão de rutura	MPa

σ_e	Tensão de deformação	N
ε_e	Deformação no escoamento	mm
σ_e	Tensão limite de escoamento	N
ε_r	Deformação na rutura	mm
σ_r	Tensão na rutura	N
δ	Ângulo de perdas	°
ρ	Resistividade	Ω
ε	Permitividade elétrica	F/m
T	Temperatura	K ou °C
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>	-
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	-
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
σ_{ac}	Condutividade em AC	$(\Omega m)^{-1}$
σ_{dc}	Condutividade em DC	$(\Omega m)^{-1}$
σ	Condutividade elétrica	S/m

Capítulo 1 - Introdução

Neste capítulo será abordado o tema do presente trabalho com a devida contextualização, bem como os objetivos pretendidos atingir e a sua estrutura.

Os materiais poliméricos têm sofrido um aumento considerável de consumo diário, daí a importância de uma correta reciclagem e reutilização. Pela literatura disponível, conclui-se que os polímeros não biodegradáveis contribuem em larga escala para o problema da poluição dos solos e água, pelo facto de possuírem uma elevada resistência à degradação demorando anos para se decomporem. Uma das alternativas possíveis de modo a minimizar o impacto destes produtos está no reaproveitamento e a reciclagem, práticas que vêm aumentando com o tempo. A consciencialização de um descarte e destino adequados também é de grande importância. Recentemente a produção e utilização de bio polímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como mais uma alternativa, a qual, devido à sua viabilidade técnica e económica, apresenta grande potencial de expansão [1].

Os materiais poliméricos estão presentes no nosso dia-a-dia em tudo o que nos rodeia, nomeadamente no sector automóvel, nos telefones, nas malas de viagem, nas carpetes, recipientes, capacetes de proteção, cd's entre outros objetos [2].

Para o estudo da degradação temporal de materiais poliméricos podem ser utilizados vários processos, entre os quais os aceites pelas comunidades científicas e tecnológicas, que se resumem em domínios de normas. Neste âmbito existem várias normas direcionadas para sectores específicos, como o sector automóvel, sector aeroespacial, sector têxtil, sector de produtos para a saúde, entre outras. Neste trabalho será dado principal ênfase ao estudo das normas referentes a testes/ensaios de envelhecimento rápido de polímeros usados essencialmente na indústria automóvel. Os parâmetros físicos mais relevantes a ter em consideração são nomeadamente, a temperatura de superfície dos materiais expostos depende da temperatura ambiente, à quantidade de radiação absorvida, à emissividade da amostra, à condução térmica dentro da amostra e à transmissão de calor entre a amostra e o ar ou suporte de amostras.

1.1 Objetivos

Neste trabalho os principais objetivos a atingir são a análise das alterações provocadas nos polímeros, neste caso no ABS com uma simulação de exposição solar que possa ser aplicado à indústria automóvel. O objetivo fundamental consiste na analogia entre as propriedades mecânicas e as propriedades elétricas estudadas ao longo desta dissertação. Sendo assim possível fazer uma analogia entre ambas as propriedades para verificar os efeitos do envelhecimento acelerado no mesmo. Sendo este objetivo atingido, seria possível verificar os dados provocados pelo envelhecimento medindo apenas a corrente elétrica no interior da amostra, tornando assim o teste não invasivo para atingir tais objetivos. Quantificam-se as diferentes amostras, com medições elétricas, ensaios mecânicos assim como visualização no microscópio ótico.

1.2 Estrutura da dissertação

A Dissertação de Mestrado apresentada está dividida em 5 capítulos, que seguidamente são descritas de forma resumida.

Neste Capítulo 1, de introdução geral iremos apresentar, de forma sumária, a definição de polímero e as suas principais características físicas, químicas e mecânicas mais relevantes para o objetivo deste estado. Apresenta-se também uma breve descrição no Capítulo 2 das normas mundialmente usadas neste âmbito, os parâmetros de controlo e os que devem ser aferidos através do ensaio, ou ensaios, para a posterior análise estrutural, morfológica, elétrica e mecânica.

Segue-se o Capítulo 3 em que é feita a apresentação cuidada da metodologia e dos métodos utilizados, dando ênfase ao sistema de recolha de dados usado nas medições e todas as condições a que os testes estiveram sujeitos.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos todos os resultados para cada tipo de ensaio em cada tipo de situação analisada. Posteriormente as amostras e as consequências das condições a que os materiais foram sujeitos, é efetuada uma análise comparativa, para que assim se perceba os seus impactos e qual o método mais indicado para cada tipo de exposição.

Finalmente, no Capítulo 5 são expressas todas as conclusões do estudo em causa e expostos possíveis trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos no âmbito deste tema.

De salientar que parte desta dissertação foi feita parcialmente em ambiente empresarial, na J. Prior - Fábrica de Plásticos, Lda.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

No segundo capítulo é feita uma análise a estudos e trabalhos elaborados na área científica onde esta Dissertação está inserido.

Nesta dissertação o copolímero utilizado para testes será o acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), por ser um dos materiais termoplásticos de maior relevância e utilização a nível mundial, para aplicações diversas. Nos tópicos seguintes será abordada a sua estrutura, composição, assim, como possibilidades de junção com outros polímeros para outros fins.

2.1 Polímeros

O termo plástico é comumente usado para descrever um conjunto de materiais que são apropriadamente designados como resinas ou polímeros. Este tipo de materiais foram assim designados porque a sua forma é facilmente modificada com recurso a energia térmica para alteração do seu estado.

Sabe-se que um polímero é um material composto por cadeias de monómeros orgânicos de elevado peso específico, sólido e rígido no seu estado final, que pode, de seguida, ser moldado através de um escoamento durante o seu processo de fabrico [3]. Um polímero é uma macromolécula formada a partir de monómeros (unidades estruturais menores) [3]. Os monómeros são moléculas de baixa massa molecular, os quais, a partir das reações de polimerização, originam a macromolécula polimérica. Os polímeros são divididos em termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros (borrachas) [4].

Os termoplásticos são um tipo de polímero que pode ser fundido várias vezes, alguns deles até se dissolvem em vários solventes. Logo, uma das suas vantagens, é a possibilidade de ser reciclado [4].

Os termoendurecíveis são polímeros que apresentam alta dureza, apresentam um comportamento frágil, porém resistentes, sendo estáveis a elevadas variações de temperatura. Em contrapartida, uma vez moldados não se fundem mais. O aquecimento do polímero acabado promove decomposição do material antes da sua fusão, tornando a sua reciclagem complicada e tornando-o inutilizável [4].

Os elastómeros ou borrachas são uma classe de polímeros que apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termoendurecíveis [4], [5].

Além desta divisão, os polímeros podem ser ainda classificados de amorfos ou cristalinos. No caso de polímeros amorfos as moléculas encontram-se orientadas de forma aleatória e entrelaçadas entre si como representado na Figura 2.1. Em geral, este tipo de polímero é transparente, como por exemplo, o vidro e o poliestireno [6], [7]. Nos polímeros semicristalinos as moléculas exibem um empacotamento regular, ordenado nalgumas regiões específicas. Como seria de esperar, este comportamento é mais comum em polímeros lineares, devido à sua estrutura regular. Devido às fortes interações intermoleculares, os polímeros semicristalinos são mais duros e resistentes. Como as regiões cristalinas espalham a luz, estes polímeros são opacos. O surgimento de regiões cristalinas pode ser induzido por um estiramento das fibras, no sentido de alinhar as moléculas [5], [6].

Se, por sua vez, as moléculas se organizarem tridimensionalmente segundo uma malha bem definida que se repete, então o material possui uma estrutura cristalina.

No entanto, os polímeros não são completamente cristalinos, são constituídos por zonas cristalinas e por zonas amorfas. Os materiais com esta estrutura são designados como os polímeros semicristalinos, como por exemplo na Figura 2.2 [8].

ESTADO AMORFO

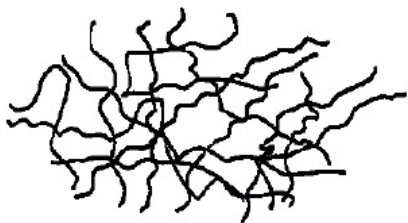


Figura 2.1 - Estrutura de um polímero amorfo [9].

estrutura semi-cristalina



Figura 2.2 - Estrutura de um polímero semi-cristalino [8].

Neste trabalho, será dado especial ênfase ao termoplástico de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno, comumente conhecido por ABS. Este tipo de polímero apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas, bem como facilidade de processamento e um custo moderado. Oferece um bom balanço de resistência ao impacto, à tração, dureza e módulo de elasticidade. Uma das maiores indústrias consumidoras deste polímero é a indústria automóvel, não desvalorizando a indústria tecnológica e de telecomunicações, a indústria de fabrico de brinquedos e de artigos desportivos, entre outras.

2.2 Envelhecimento acelerado

O envelhecimento acelerado é uma técnica de avaliação da sua durabilidade para materiais não-metálicos, nomeadamente polímeros, permitindo um controlo fino das variáveis como por exemplo, a temperatura, à exposição à luz solar (radiação UV) assim como a humidade e a obtenção de resultados com alta precisão e desta forma, ser possível verificar se o material irá degradar-se mais rapidamente, ou não em função da intensidade da radiação aplicada, combinada com períodos e temperaturas de exposição diferentes. Estes ensaios são conduzidos em sistemas específicos, comumente denominados de câmaras de envelhecimento acelerado. Outra condição fundamental para ensaios de envelhecimento ambiental é a seleção criteriosa do local de exposição e da posição em que a peça será exposta. O local de exposição é selecionado de modo a otimizar alguns dos tipos de iniciação de degradação. Por exemplo, se o objetivo é verificar a estabilidade de uma peça em relação à luz UV, deve-se escolher um local que tenha a maior incidência de luz, por unidade de tempo durante todo o ano.

Numa câmara de envelhecimento acelerado existe um painel preto (*black panel*), mencionado na maioria das normas analisadas e apresentadas à frente nesta dissertação. Este consiste num termómetro que é usado para controlo de temperatura na câmara de teste. A câmara de testes usada neste trabalho, uma Q-Sun Xe-1, disponibilizada pela J. Prior - Fábrica de Plásticos, Lda, contém esse dispositivo de controlo. Devido ao seu revestimento preto que absorve todos os comprimentos de onda de maneira uniforme, isto fornece uma estimativa da temperatura máxima da amostra na câmara de envelhecimento. No sistema específico da Q-Sun a temperatura do painel preto pode ser definida em qualquer ponto entre 25°C e 120°C (77°F a 248°F), depen-

dendo do nível de irradiância, idade da lâmpada, temperatura da sala ambiente, sensor do painel preto e modelos específicos de teste. Tanto o sensor isolado como o não isolado podem ser utilizados [10].

A câmara QUV para teste de intemperismo acelerado reproduz o dano provocado pela luz solar, chuva e orvalho. Em apenas poucos dias ou semanas, estas câmaras de envelhecimento podem reproduzir o dano que ocorre ao longo de meses ou anos de exposição ao ar livre. Para simular o intemperismo ao ar livre, a QUV expõe os corpos de provas a ciclos alternados de luz UV, humidade controlada e temperaturas elevadas. O efeito da luz solar é simulado com umas lâmpadas UV especiais. O orvalho/ brisa e a chuva são simulados com humidade de condensação e/ou spray de água [11].

Em qualquer ensaio de envelhecimento acelerado, pode-se fazer variar diversos parâmetros, nomeadamente a temperatura, humidade, condensação, radiação solar e tempo de ensaio.

Para simular o efeito da radiação solar, podem ser usadas fontes de radiação UVA ou UVB, reproduzindo os efeitos fotoquímicos responsáveis pela degradação dos polímeros sujeitos à intempérie. Os raios UV, também conhecidos como luz negra (por não ser visível a olho nu), tem um comprimento de onda mais pequeno que a luz visível, mas maior que os raios-X. A radiação UVA tem um comprimento de onda mais longo, sendo que 95% dos raios UV provenientes do sol que atingem a superfície da terra são raios UVA possuindo um comprimento de onda na ordem de 315 a 400 nm. Já no que toca a radiação UVB, o seu comprimento de onda é medio, mas parte desta radiação é filtrada pela atmosfera da terra, com um comprimento de onda na ordem dos 280 a 315 nm [12].

No caso da condensação, pode-se simular a chuva, com recurso a um reservatório de água que é aquecido produzindo vapor de água de modo a manter a câmara de teste com uma humidade e temperatura controlada. É sabido que a degradação dos polímeros sob radiação UV é acelerada pelo aumento da temperatura e o mesmo ocorre no ciclo de condensação [13]. A água condensada sobre os provetes está saturada pelo oxigénio, sendo por esse motivo agressiva [13].

Após o ensaio de envelhecimento, são medidas as propriedades relevantes para este estudo, como por exemplo, a tensão de rutura, o módulo de Young, coeficiente de Poisson, tensão de deformação, ductilidade, resiliência e tenacidade.

2.3 Características físicas

Nesta dissertação serão analisadas várias características presentes nos polímeros estudados. Com este estudo será possível visualizar se houve ou não degradação do polímero, a que nível, se estrutural, físico ou visual. As propriedades mais importantes a estudar são o coeficiente de Poisson, o módulo de Young, a tensão de cedência à rutura, a velocidade de teste, a tensão de tração, entre outras.

A *elasticidade* é a capacidade que o material deve ter de se deformar quando submetido a um esforço, e de voltar à forma original quando o esforço termina.

A *plasticidade* é a capacidade que o material deve ter de se deformar quando submetido a um esforço, e de manter essa forma quando o esforço desaparece. Essa propriedade é importante para os processos de fabricação que exigem conformação mecânica como, por exemplo: na prensagem, na laminação, e na extrusão. A plasticidade é frequentemente referida no material como *maleabilidade* e como *ductilidade*.

A *dureza* é a resistência do material à penetração, à deformação plástica permanente e ao desgaste. Em geral os materiais duros são também frágeis.

A *fragilidade* é também uma propriedade mecânica, na qual o material apresenta baixa resistência aos choques. O vidro é duro e bastante frágil.

2.4 Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)

O ABS é um polímero amorfo fabricado por emulsão ou polimerização em massa de Acrilonitrila e de estireno com presença de butadieno. As propriedades mais importantes do ABS são a resistência ao choque e a dureza.

Em geral o ABS pode ser caracterizado por 4 propriedades [14] :

- Fluidez (na ordem de 10 g/10 min)
- Resistência térmica (93 °C)
- Resistência ao impacto (490 J/m)
- Dureza (93 R-scale)

Este polímero possui uma certa quantidade de cada um dos monómeros, caso estas proporções não sejam respeitadas podem provocar mudanças drásticas nas propriedades mecânicas e físicas do ABS. O polímero possui aproximadamente 15 a 35% de acrilonitrila (Figura 2.3), 5 a 30% de butadieno (Figura 2.4) e por último, 40 a 60% de estireno (Figura 2.5) [15].

O monómero estireno dá ao ABS uma boa capacidade de processamento, a acrilonitrila assegura a rigidez assim como a resistência térmica e química, enquanto que o butadieno faz com que o produto seja mais duro e mais elástico mesmo a baixas temperaturas. O facto de modificar as proporções dos compostos do ABS e de adicionar misturas específicas permite produzir diferentes malhas com propriedades específicas.

O ABS possui fraca resistência às intempéries pelo que é recomendado para aplicações interiores apenas.

A estrutura de estireno e acrilonitrila (SAN) é um copolímero estático do estireno e da acrilonitrila, no entanto, o ABS possui uma estrutura mais complexa. Este polímero é fabricado, na maioria dos casos, incluindo o caso em estudo por polimerização do estireno e da acrilonitrila na presença do polibutadieno. O butadieno possui ligações duplas de carbono-carbono que também podem polimerizar. Este polímero pertence a uma família única de polímeros técnicos.

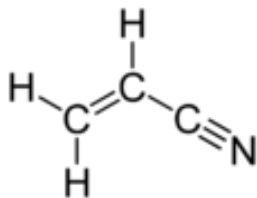


Figura 2.3 - Estrutura química da acrilonitrila [16].

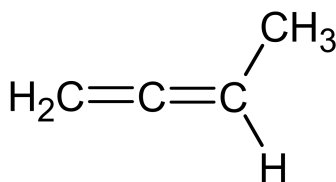


Figura 2.4 - Estrutura química do butadieno [16].

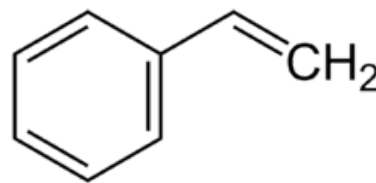


Figura 2.5 - Estrutura química do estireno [17].

O ABS pode ser processado através de moldação por injeção e extrusão. Algumas das aplicações típicas do ABS são:

- Gerais: brinquedos, bens de consumo, componente estrutural
- Automóvel: painéis interiores, pilares, assentos, grelhas, painéis de instrumentos, carcaças para espelhos.
- Aparelhos: carcaças para aparelhos de cozinha, aspiradores, painéis de controlo de produtos de linha branca.
- Extrusão: lâminas, bases de duche, coberturas para tratores, orlas para mobiliário, interiores para frigoríficos, bagagens [18].

O ABS é assim um copolímero derivado dos três monómeros acima indicados: acrilonitrila, butadieno e estireno. A acrilonitrila é um monómero sintético produzido a partir do hidrocarboneto propileno e amoníaco; o butadieno é um alceno que se obtém a partir da desidrogenação

do butano, um dos processos de obtenção economicamente viáveis; e o estireno produz-se a partir da desidrogenação do etilbenzeno, um hidrocarboneto aromático obtido na reação do etileno com o benzeno.

De um modo geral, os termoplásticos como o ABS apresentam uma elevada resistência ao impacto possuem um processamento mais fácil e uma maior capacidade de adaptação a projetos de natureza complexa do que os polímeros termoendurecíveis. O ABS, embora muito resistente, duro e rígido, possui uma resistência química aceitável, um baixo índice de absorção de água e, portanto, bastante estabilidade dimensional. Além disso, apresenta ainda alta resistência à abrasão. E algumas das suas composições são facilmente submetidas à galvanoplastia. Existe a possibilidade de tornar o material mais resistente ou mais rígido, por exemplo. Para isso recorre-se a blendas, existem vários tipos com características diferentes em função do objetivo pretendido, entre eles ABS com PC, ABS com PS ou ABS com PVC.

Em termos físicos, é um material leve, fácil de moldar mas ainda assim resistente, oferecendo um bom equilíbrio entre resistência à tração, ao impacto e à abrasão, dureza superficial, rigidez, resistência ao calor, resistência química e características elétricas e mantém as suas propriedades a baixas temperaturas. Em regra geral, a peça pode ser curvada além do seu limite de elasticidade sem que chegue à rutura, embora enfraqueça por fadiga.

As propriedades mecânicas mais importantes do ABS são a resistência e a dureza. A grande vantagem do ABS é o facto de se tratar dum material que combina a força e rigidez dos polímeros na elevada massa molecular da acrilonitrila e do estireno, com a resistência da borracha de polibutadieno. As propriedades deste material são criadas pelo endurecimento da borracha, em que partículas finas de elastómero são distribuídas ao longo da matriz rígida.

No entanto, há modificações que não implicam variação nas proporções dos monómeros deste copolímero termoplástico. As propriedades finais do ABS também vão depender, até certo ponto, das condições nas quais o material é processado para se formar o produto final. Como, por exemplo, a moldagem a altas temperaturas, que aumenta o acabamento brilhante e a resistência à temperatura, enquanto que a maior dureza e resistência ao impacto são obtidas na moldagem a baixas temperaturas. Embora os plásticos fortes de ABS sejam largamente usados para propósitos mecânicos, eles também boas propriedades elétricas com uma constância aceitável sobre um largo espectro de frequências. Estas propriedades são muito pouco afetadas pela temperatura e pela humidade atmosférica numa aceitável gama operacional de temperaturas [5].

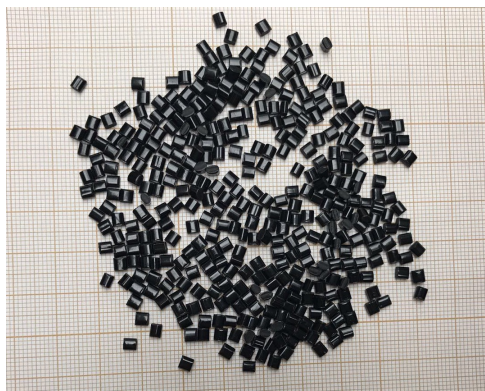


Figura 2.6 - Imagem da matéria prima utilizada (ABS).

Os polímeros de ABS são resistentes a alcalinos, ácidos aquosos, ácidos hidrocloreto e fosfórico concentrados, álcoois e óleos animais, vegetais e minerais, mas são inchados por ácido acético glacial, que é o componente ácido acético, tetracloreto de carbono e hidrocarbonetos aromáticos; são atacados pelos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados; e são ainda solúveis em ésteres, cetonas, de que a acetona é um exemplo, e organoclorado de etileno. As características de envelhecimento dos polímeros são provocadas pela quantidade de polibutadieno e, por isto, é normal incluírem-se antioxidantes na sua composição. O ABS é inflamável quando exposto a temperaturas elevadas, como as da combustão de madeiras numa fogueira; começa por alcançar a fervura e depois rebenta em intensas e espetaculares chamas quentes. As características de impacto das resinas

ABS são excepcionais à temperatura ambiente, e em determinados tipos de resinas chegam a resistir às temperaturas baixas de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Na Figura 2.6 é visível o granulado da matéria prima antes da injeção.

2.5 Características do ABS

2.5.1 Temperatura de transição vítrea

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um polímero que permite que as cadeias poliméricas de fase amorfa adquiram mobilidade.

Para o caso do polímero estudado, o ABS, a sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente $105\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19], [20]. Por ser um sistema de múltiplas fases o ABS apresenta transições correspondentes à transição vítrea da fase elastomérica em torno de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da transição vítrea da fase matriz SAN em torno de $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21].

Abaixo da T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra (estado vítreo).

Na temperatura de transição vítrea ocorre uma transição termodinâmica de segunda ordem. Algumas propriedades mudam com T_g como por exemplo, o módulo de elasticidade, o coeficiente de expansão, o calor específico ou o índice de refração.

A temperatura de transição vítrea depende da flexibilidade das cadeias e da possibilidade de sofrerem rotação. Se a temperatura for maior que a T_g ocorre uma alta mobilidade das cadeias. Pelo contrário se a temperatura for menor que a T_g existe uma baixa mobilidade das cadeias. A flexibilidade das cadeias diminui pela introdução de grupos atômicos grandes ou quando há formação de ligações cruzadas então aumenta a T_g [6].

2.5.2 Temperatura de fusão

É o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachoso para estado viscoso (fluido). Este fenómeno apenas ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido de ser aplicada em polímero semicristalino. É uma mudança termodinâmica de 1ª ordem [6].

No ABS a sua temperatura de fusão encontra-se numa gama de temperaturas de 210 a 240 $^{\circ}\text{C}$ [14].

2.6 Características de polímeros

2.6.1 Adsorção

Na química, a adsorção é um fenómeno de superfície através do qual os átomos ou as moléculas de gases ou líquidos fixam-se numa superfície sólida segundo vários processos mais ou menos intensos segundo as interações de Van der Waals ou as interações bipolares.

A adsorção baseia-se na propriedade de as superfícies sólidas de cartas moléculas se fixar de modo sólidos de certas moléculas se fixar de modo reversível por ligações fracas do tipo de Van Der Waals.

Esta propriedade encontra-se ligada à estrutura do sólido que permanecem na superfície como um resultado de forças desequilibradas por assimetrias na repartição dos átomos: a formação de uma camada de moléculas adsorvidas compensa em parte esse desequilíbrio [22], [23].

2.6.2 Absorção

A absorção é um fenómeno físico e químico no qual os átomos, moléculas ou iões entram numa fase de gás, líquido ou sólido. Este fenómeno é diferente da adsorção, onde as moléculas adsorvidas permanecem na superfície. As moléculas absorvidas, por sua vez, entram no interior da fase (em profundidade de volume). A absorção é, por conseguinte, a retenção de uma substância por outra [24].

2.6.3 Espessura do corpo de prova

O estado de tensão sofrido por um corpo de prova pode ser mudado de biaxial para triaxial durante o ensaio sob impacto, principalmente se este corpo de prova estiver entalhado. A mudança do estado de tensão biaxial para triaxial pode transformar a fratura dúctil em fratura frágil com uma redução drástica na resistência ou tenacidade ao impacto. A espessura do corpo de prova também pode ser responsável pela mudança do estado biaxial para o estado triaxial de tensão.

2.6.4 Índice de fluidez

Este parâmetro define-se como sendo a quantidade em gramas de polímero, que flui durante 10 minutos através de um orifício calibrado (diâmetro 2.09 mm por largura 8.0 mm), em condições de força e de temperatura definidas (2.160 kg a 190 °C). Quanto mais viscoso for o material no estado fundido, maior será o seu peso molecular médio e menor será o valor do índice de fluidez. O seu peso molecular varia inversamente ao índice de fluidez [25].

2.6.5 Presença de água em polímeros

A água é um dos principais fatores responsáveis do envelhecimento físico e químico dos polímeros. O envelhecimento refere-se a polímeros termoplásticos e a polímeros termoendurecíveis a mais ou menos longo prazo. Está provado que a absorção de água só se produz na fase amorfa e modifica a interface da fase amorfa/fase cristalina [26]. Foi demonstrado que a absorção da água no interior da fase amorfa dos termoplásticos semicristalinos diminuem a sua temperatura de cristalização [27]. A água é um dos principais fatores responsáveis do envelhecimento físico e químico dos polímeros. O envelhecimento refere-se a polímeros termoplásticos e a polímeros termoendurecíveis a mais ou menos longo prazo. Está provado que a absorção de água só se produz na fase amorfa e modifica a interface da fase amorfa/fase cristalina [26]. Foi demonstrado que a absorção da água no interior da fase amorfa dos termoplásticos semicristalinos diminuem a sua temperatura de cristalização [27].

O efeito mais conhecido é que a água nos polímeros aumenta a mobilidade das cadeias, agindo assim como um plastificante diminuindo a temperatura de transição vítrea. Uma hidrólise das cadeias poliméricas pode aparecer.

A água pode então modificar certas propriedades mecânicas tal como a tensão de tração, o alongamento na rutura e no domínio elástico do módulo de Young dos polímeros [28]. Esta água pode degradar as propriedades mecânicas dos termoplásticos antes, durante e após a molagem e reduzir a fluidez dos pós, nomeadamente pós granulados [29].

2.6.6 Higroscopia

Os materiais termoplásticos que têm a capacidade de absorver a humidade do ar são conhecidos por resinas higroscópicas. Estas têm uma grande afinidade para atrair a humidade e absorve-la na sua estrutura molecular. A humidade afeta o índice de fluxo de fusão, sabendo que a humidade nos materiais pode afetar a degradação [30].

2.7 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas aparecem quando o material está sujeito a esforços de natureza mecânica. Essas propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados. A resistência mecânica é a propriedade que permite que o material seja capaz de resistir à ação de determinados tipos de esforços, como a tração e a compressão (resistência à tração e resistência à compressão), por exemplo. A resistência mecânica relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material. Quando as ligações covalentes unem um grande número de átomos, como no caso do carbono, a dureza do material é grande [31].

2.7.1 Módulo de Young

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. É um parâmetro fundamental para a engenharia e aplicação de materiais pois está associado com a descrição de várias outras propriedades mecânicas, como por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de rutura, etc.

É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeito, que pode ser obtida da razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material. A tensão corresponde a uma força ou carga, por unidade de área, aplicada sobre um material, e deformação é a mudança nas dimensões, por unidade da dimensão original.

A temperatura influencia a ductilidade do material, ao aumentar a temperatura do mesmo diminui-se a sua resistência.

Na Figura 2.7 é visível alguns dos valores típicos do módulo de Young em função da sua densidade para vários materiais testados, entre os quais, compósitos, polímeros, madeiras, cerâmicas e metais.

O módulo de Young é dado pela equação (2.1):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (2.1)$$

em que a variável E corresponde ao módulo de Young, o σ corresponde à tensão aplicada e o ϵ à deformação elástica longitudinal. Ou pela Equação (2.2) em que F representa a força exercida, A corresponde à área da secção onde é exercida a tensão, Δl representa a variação de comprimento e por fim, o l_0 representa o comprimento inicial [32].

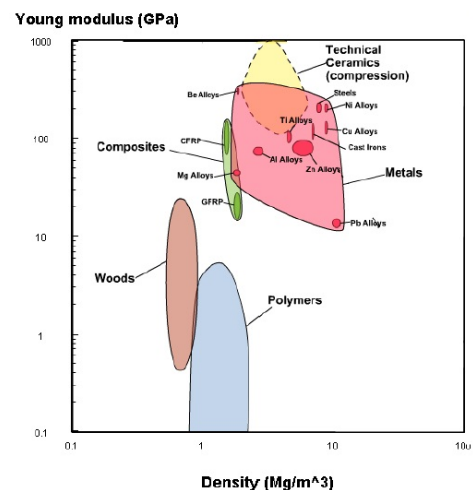


Figura 2.7 - Diagrama que mostra o valor do módulo de Young em função da densidade para diferentes classes de materiais e, discriminadamente, para alguns metais e ligas [25].

$$E = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta l}{l_0}} = \frac{Fl_0}{A \cdot \Delta l}, \quad (2.2)$$

2.7.2 Coeficiente de Poisson

Quando se exerce um esforço de tensão numa porção de um determinado material este vai sofrer uma deformação longitudinal, proporcional ao esforço aplicado, e determinada pelo seu módulo de Young. Quando definimos o módulo de Young, só consideramos a deformação longitudinal, no entanto, qualquer material elástico ao ser “esticado” sofre também uma deformação transversal que é proporcional à deformação longitudinal aplicada. A razão entre a deformação transversal associada a uma deformação longitudinal na direção do esforço de tração, chama-se o coeficiente (ou razão) de Poisson, ν , enunciada na Equação (2.3):

$$\nu = - \frac{Def_{transversal}}{Def_{longitudinal}}, \quad (2.3)$$

Como se pode ver na Figura 2.8, para uma deformação longitudinal positiva ($\Delta L/L$) a deformação transversal ($\Delta A/A$) é negativa, por isso se inclui o sinal negativo na definição do coeficiente de Poisson, de modo a obter um coeficiente positivo. O coeficiente de Poisson está relacionado com os módulos elásticos, de Young (Y), de compressibilidade (B) e de corte (S) pelas seguintes Equações (2.4) e (2.5) [33]:

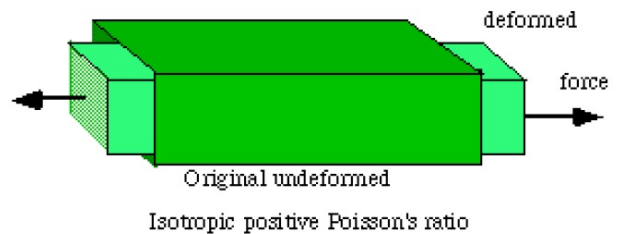


Figura 2.8 - Ilustração de Coeficiente de Poisson [38]

$$\nu = \frac{3B - 2S}{6B + 2S}, \quad (2.4)$$

$$Y = 2S(1 + \nu), \quad (2.5)$$

nos meios isotrópicos o valor de ν varia entre -1 e $\frac{1}{2}$.

2.7.3 Ensaio de tracção

O ensaio de tração consiste na aplicação gradual de carga de tração uniaxial nas extremidades de um corpo de prova especificado, como exemplificado na Figura 2.9. O objetivo deste tipo de ensaio é de levar um provete até ao limite submetendo a um esforço que tende a alongá-lo ou esticá-lo até à sua rutura. Num ensaio de tração, obtém-se um gráfico tensão-deformação, na qual é possível analisar o comportamento do material ao longo do ensaio. Do início do ensaio, até a rutura, os materiais geralmente passam por duas etapas: a deformação elástica e a deformação plástica. A rutura do material dá-se na região mais estreita do material. O corpo de prova é alongado pelo travessão móvel; uma célula de carga e um extensómetro medem, respetivamente, a magnitude da carga aplicada e o alongamento.

A deformação total é dada pela equação(2.6):

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 \quad (2.6)$$

O Δl corresponde ao alongamento do campo elástico e o L_0 é o valor do comprimento inicial do corpo de prova entre as curvaturas dos provetes. Na deformação elástica a tensão e a deformação são proporcionais de acordo com a Equação (2.7):

$$\sigma = \varepsilon E \quad (2.7)$$

A equação (2.7) é a conhecida por lei de Hooke uniaxial em que a constante de proporcionalidade “E” corresponde ao módulo de elasticidade, ou módulo de Young [34], [35].

A soma da deformação no escoamento com a deformação plástica é a chamada deformação uniforme. Para efetuar a medição do comprimento final, seguem-se os seguintes passos:

1º- Marcam-se n divisões iguais sobre a parte útil do corpo de prova antes do início do ensaio;

2º- Um comprimento de referência L_0 deve ser escolhido neste estágio. É recomendável que o comprimento total das n divisões seja bem superior ao comprimento L_0 ;

3º- Traciona-se o corpo até a rutura, juntando-se a seguir, as partes fraturadas;

4º- Mede-se a distância correspondente ao comprimento final, tomando-se o mesmo número de divisões à esquerda e à direita da secção de rutura, quando possível. Quando a rutura for próxima ao final da parte útil do corpo de prova, toma-se o número máximo de divisões do citado lado, compensando-se a diferença do lado oposto para completar o comprimento de referência [36].

As deformações elásticas não são permanentes, ou seja, quando a carga é removida, o corpo volta ao seu formato original. No entanto, a curva tensão-deformação não é sempre linear, como por exemplo, no ferro fundido cinzento, betão e polímeros.

A deformação plástica acontece acima de um certo valor de tensão, os materiais começam a deformar-se plasticamente, ou seja, ocorrem deformações permanentes. O ponto no qual estas deformações permanentes começam a tornar-se significativas é o chamado limite de escoamento (ou tensão de cedência).

A exatidão de um ensaio de tração depende, da precisão dos aparelhos de medida que se dispõe. Com pequenas deformações, pode-se conseguir uma precisão maior na avaliação da tensão ao invés de detetar grandes variações de deformação, causando maior imprecisão da avaliação da tensão.

Assumindo que a deformação elástica é independente do tempo, ou seja, quando uma carga é aplicada, a deformação elástica permanece constante durante o período em que a carga é mantida constante. Também é assumido que após a remoção da carga, a deformação é totalmente recuperada, ou seja, a deformação volta de imediato ao valor zero.

Para os metais que possuem uma transição gradual do regime elástico para o plástico, as deformações plásticas iniciam-se no ponto em que a curva tensão-deformação deixa de ser linear, sendo este chamado de limite de proporcionalidade (ou tensão limite-elasticidade). No entanto, é difícil determinar este ponto com exatidão. Como consequência, criou-se uma convenção na qual é construída uma linha reta paralela à porção elástica, passando pela deformação de 0,2% da deformação total. A tensão correspondente à intersecção desta linha com a curva tensão-deformação é o limite de escoamento (ou tensão de cedência).

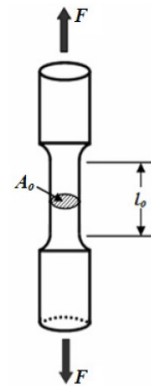


Figura 2.9 - Esquema de um corpo de prova submetido à carga de tração [63].

A magnitude do limite de escoamento é a medida da resistência de um material à deformação plástica e pode variar muito, como por exemplo, entre 35 MPa para uma liga de alumínio de baixa resistência até 1400 MPa para um aço de alta resistência.

Durante a deformação plástica, a tensão necessária para continuar a deformar um metal aumenta até um ponto máximo, chamado de limite de resistência à tração, no qual a tensão é o máximo na curva tensão-deformação de engenharia. Isto corresponde à maior tensão que o material pode resistir; se esta tensão for aplicada e mantida, o resultado será a fratura. Toda a deformação até este ponto é uniforme na seção. No entanto, após este ponto, começa a se formar uma estricção, na qual toda a deformação subsequente está confinada e, é nesta região que ocorrerá a ruptura. A tensão que corresponde à fratura é o chamado de limite de ruptura. [35].

A *tensão* é definida genericamente como sendo a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área.

A *deformação* é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando submetido a um esforço qualquer.

Neste tipo de ensaio mede-se a variação no comprimento (l) como função da carga (F) aplicada como se vê na Figura 2.10.

A utilização deste tipo de ensaio em grande escala na indústria de componentes mecânicos deve-se à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais, como: limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_e), módulo de elasticidade (E), módulo de resiliência (U_r), módulo de tenacidade (U_t), ductilidade ($AL\%$ ou $AS\%$), coeficiente de encruamento (n) e coeficiente de resistência (k) [31].

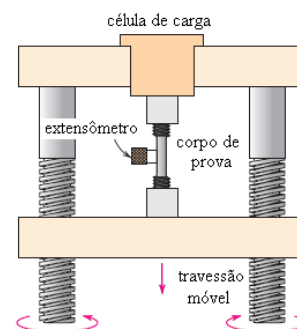


Figura 2.10 - Dispositivo usado para realizar ensaios tensão-deformação por tração [63].

2.7.4 Tensão de engenharia e deformação de engenharia

A *tensão convencional*, também conhecida por *tensão nominal* ou *tensão de engenharia*, é definida pela relação da equação (2.8):

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.8)$$

Onde F é a carga instantânea aplicada numa direção perpendicular à secção reta da amostra e A_0 representa a área da secção reta original antes da aplicação da carga. Na Figura 2.11 é representado um exemplo de um alongamento de uma barra cilíndrica quando esta é submetida a uma carga uniaxial.

No sistema Internacional (SI) a unidade utilizada é o Newton por metro quadrado (N/m^2), conhecida como Pascal (Pa) ou ainda pelo seu múltiplo Mega pascal (MPa) [31].

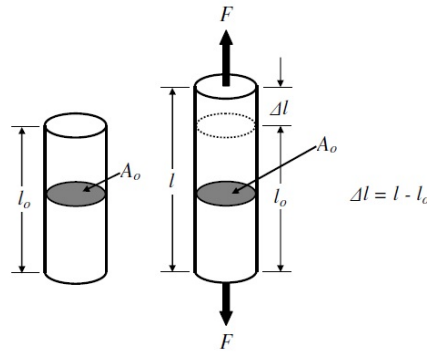


Figura 2.11 - Alongamento de uma barra cilíndrica submetido a uma carga uniaxial [31].

A deformação de engenharia é definida de acordo com a expressão (2.9):

$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.9)$$

Onde l_0 é o comprimento original da amostra antes de ser aplicada a carga, e l_i é o comprimento instantâneo. A grandeza $(l_i - l_0)$ é simbolizada por Δl e representa a deformação ou a variação no comprimento a um dado instante [31].

2.7.5 Comportamento tensão-deformação

A grande maioria dos materiais metálicos submetidos a uma tensão de tração relativamente baixa apresenta uma proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação observada, conforme a relação (2.10):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ ou } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \cdot l_0}{A_0 \cdot \Delta l} \quad (2.10)$$

Esta relação de proporcionalidade foi obtida a partir da analogia com a equação da elasticidade de uma mola ($F = k \cdot x$) e é conhecida como *lei de Hooke*. A constante de proporcionalidade E , denominada *módulo de elasticidade* ou *módulo de Young*, fornece uma indicação da rigidez do material (resistência do material à deformação elástica) e depende fundamentalmente das forças de ligação atômica [31].

No Sistema Internacional (SI), os valores de E são normalmente expressos em gigapascal (GPa), devido a serem valores muito elevados.

Para os materiais poliméricos, os valores dos módulos de elasticidade são menores em relação aos metais, variando entre 0,007 a 4 GPa [31].

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de *deformação elástica*. Neste caso, o gráfico da tensão em função da deformação resulta numa relação linear, como na Figura 2.12.

A inclinação (coeficiente angular) do segmento linear no gráfico tensão-deformação corresponde ao módulo de elasticidade E do material, o qual, como já mencionado, pode ser considerado como sendo uma medida de rigidez ou de resistência do

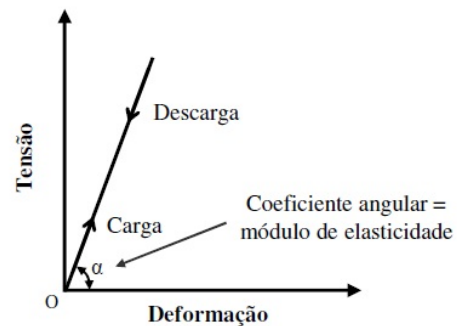


Figura 2.12 - Gráfico de tensão-deformação correspondente à deformação elástica para ciclos de carga e descarga [40].

material à deformação elástica; ou seja, quanto maior for esse módulo, menor será a sua deformação elástica decorrente da aplicação de uma determinada tensão (maior rigidez) [31].

O módulo tangencial é descrito como sendo a inclinação da curva tensão-deformação num nível de tensão específico, enquanto o módulo secante representa a inclinação de uma secante traçada desde a origem até um ponto específico sobre a curva [31].

2.7.6 Ductilidade

A ductilidade é outra propriedade mecânica importante. Esta representa uma medida do grau de deformação plástica que o material suportou até à fratura. A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto pelo alongamento percentual como pela resolução de área percentual dada pela equação (2.11) :

$$L\% = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (2.11)$$

onde l_f representa o comprimento da porção útil do corpo de prova no momento da fratura e l_0 o comprimento útil original. A temperatura influencia a ductilidade do material, ao aumentar a temperatura do mesmo aumenta-se a sua ductilidade. [31].

2.7.7 Tenacidade

A tenacidade representa uma medida de capacidade de um material em absorver energia até à fratura. Para uma situação estática ou quase-estática (pequena taxa de deformação), a tenacidade pode ser determinada a partir dos resultados de um ensaio de tensão-deformação em tração. Nesse caso, ela pode ser considerada como sendo a área sob a curva até ao ponto de rutura.

Pode-se considerar, de forma similar ao módulo de resiliência, a área total abaixo da curva tensão-deformação de engenharia como o módulo de tenacidade (U_t). Como esse cálculo é mais difícil, algumas vezes são usadas as seguintes aproximações:

Materiais dúcteis: $U_t \approx \sigma_r \varepsilon_r$

Materiais frágeis: $U_t \approx \frac{2}{3} \sigma_r \varepsilon_r$

Onde σ_r é a tensão de rutura e ε_r é o alongamento correspondente a essa tensão de rutura [31].

2.7.8 Resiliência

A resiliência pode ser definida como a capacidade de um material absorver energia quando é deformado elasticamente. A propriedade associada é o módulo de resiliência (U_r), que representa a energia de deformação por unidade de volume exigida para tensionar um material desde um estado com ausência de carga até à sua tensão limite de escoamento.

O módulo de resiliência para um corpo de prova submetido a um ensaio de tração uniaxial é a área sob a curva tensão deformação de engenharia compilada até ao limite de escoamento, Equação (2.12):

$$U_r = \int_0^{\varepsilon_e} \sigma d\varepsilon \quad (2.12)$$

supondo uma região elástica linear utiliza-se a equação (2.13):

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_e \varepsilon_e = \frac{1}{2} \sigma_e \left(\frac{\sigma_e}{E} \right) = \frac{\sigma_e^2}{2E} \quad (2.13)$$

onde ε_e representa a deformação no momento do escoamento.

Os materiais resilientes são aqueles que possuem limite de escoamento elevado e módulo de elasticidade pequeno [31].

2.8 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas determinam o comportamento dos materiais quando são submetidos a variações de temperatura [31]. No caso dos polímeros, estes são maus condutores de calor porque as propriedades térmicas são observadas quando a energia térmica, ou calor, é fornecido ou retirado do material [37].

O ponto de fusão é uma propriedade térmica do material que se refere à temperatura em que o material passa do estado sólido para o estado líquido.

A dilatação térmica é a propriedade que faz com que os materiais, em geral, aumentem de tamanho quando a temperatura é elevada.

A condutividade térmica é a capacidade que determinados materiais têm de conduzir calor. Esta característica mede a quantidade de calor transferido, na unidade de tempo por unidade de área, através da espessura unitária, sendo que 1 °C é a diferença de temperatura entre as fases.

O calor específico é a quantidade de energia térmica solicitada para subir de 1 °C a unidade de massa do material, no caso de plásticos estes valores variam entre 0,2 a 0,5 cal/g °C.

O comportamento de materiais plásticos depende da temperatura de uso ou de ensaio. A temperaturas extremamente baixas, a resistência ao impacto é reduzida drasticamente. Esta redução torna-se mais evidente em temperaturas inferiores a temperaturas de transição vítrea (T_g). Por sua vez, para temperaturas acima de T_g a resistência ao impacto do plástico apresenta um aumento significativo, devido ao efeito dissipativo provocado pela mobilidade molecular do polímero. Na maioria dos casos os componentes plásticos são projetados para serem utilizados à temperatura ambiente (~20 °C). Em condições de aplicação considerados *outdoor*, ou seja, sob ação de intempéries, a temperatura pode variar bastante. Estas condições afetam o comportamento dos materiais poliméricos, pois alguns destes tem o seu comportamento sob impacto bastante dependente da temperatura como se pode observar na Figura 2.13 [38].

A expansão térmica é a propriedade que mede o volume adicional necessário para ajustar os átomos e as moléculas que vibram mais rapidamente em função do aquecimento. Avalia-se esta característica pelo coeficiente de dilatação térmica linear, no caso dos polímeros é muito

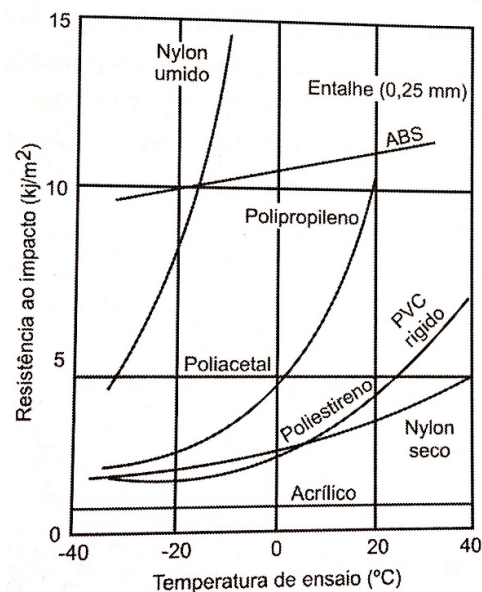


Figura 2.13 - Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos [31].

mais elevado. Este fenómeno apenas ocorre na fase cristalina, portanto só faz sentido ser aplicada em polímeros semicristalinos [37].

2.9 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas determinam o comportamento dos materiais quando são submetidos a um campo elétrico [31].

A permissividade elétrica de meios materiais é utilizada para o cálculo das constantes electroestáticas, de acordo com a seguinte Equação (2.14):

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon} \quad (2.14)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do meio material em causa [39].

A condutividade elétrica é uma propriedade dos metais que está relacionada com a capacidade de conduzir a corrente elétrica.

A resistividade elétrica é a resistência de um corpo a conduzir energia elétrica, já condutividade elétrica é a sua facilidade. É importante saber se o material consegue ser polarizado e como ocorrem quedas de potencial no seu interior.

Por causa das ligações covalentes na cadeia, os polímeros são em geral isolantes elétricos. Devido à baixa polarização das moléculas, não são tão bons dielétricos como os materiais cerâmicos. É possível transformar um polímero num bom condutor dielétrico: adicionando pó de substâncias condutoras como grafite e metais; irradiação de alta energia: degradação térmica parcial, introdução de radicais ionizáveis; dopagem dos polímeros [40].

2.10 Propriedades Químicas

As propriedades químicas são as que se manifestam quando o material entra em contato com outros materiais ou com o ambiente. Elas manifestam-se sob a forma de presença ou ausência de resistência à corrosão, aos ácidos e às soluções salinas [31].

A reação química que permite a formação de polímeros é a polimerização, o grau de polimerização depende do número de meros da cadeia polimérica. Quando existe mais do que um tipo de mero na composição do copolímero, como no caso do ABS. As propriedades químicas de um polímero dependem do tipo de monómeros que o formam assim como da organização dos monómeros dentro do polímero [40].

Capítulo 3 - Metodologia

No presente capítulo é apresentada a componente metodológica deste trabalho, bem como os métodos e considerações tomadas para a sua realização. Também serve este capítulo para descrever os resultados obtidos provenientes da atividade experimental e realizam-se análises comparativas enquadradas nos objetivos previamente estipulados.

3.1 Produção das peças de teste

Para se produzirem os provetes e as placas, que viriam a ser utilizados para os ensaios mecânicos e para as medições elétricas, respetivamente, foram produzidas cerca de 500 unidades. Para tal, utilizou-se o molde da Figura 3.1, em que se recorreu à injeção de plástico. Este molde pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, que foi cedido temporariamente à J. Prior - Fábrica de Plásticos, Lda para a elaboração deste trabalho.

A moldagem por injeção pode ser definida como um processo a partir do qual um determinado material plástico, no estado sólido (e geralmente sobre a forma de grãos, como na Figura 2.6), é carregado numa máquina onde, sequencialmente, é aquecido a fim de amolecer e é forçado, sob pressão, a entrar para o molde. No molde, o material fundido preenche a impressão respetiva recuperando a sua rigidez.

O processo começa pela injeção de uma determinada quantidade de polímero para o interior do molde, o que preenche o volume da cavidade do molde. Geralmente, os moldes são fabricados em aço, para grandes produções, ou em alumínio para pequenas quantidades de produto. O molde é produzido a partir do desenho do produto final pretendido, em modelação 3D por exemplo.

Um molde é um modelo oco no qual se introduz matéria pastosa ou líquida, que, ao solidificar toma-lhe a forma. De uma forma mais técnica temos que um molde é um arranjo, num único conjunto, de um, ou um determinado número de espaços ocos com a forma do produto desejado, com o objetivo de produzir, normalmente, um largo número produtos de plástico.

No caso destas amostras o polímero foi produzido com uma temperatura de injeção de 210 °C. A velocidade de injeção utilizada na produção destas amostras foi da ordem de 25 mm/s, por último, o curso de injeção utilizado foi na ordem de 17,8 mm. O material termoplástico foi injetado a uma pressão de 180 bar, a temperatura do molde próxima da temperatura da água na ordem de 19 °C, a pressão a que o material é compactado foi de 60 bar.

Para produzir os corpos de prova foi utilizado o molde apresentado na Figura 3.1. O molde mencionado é de canais frios com quatro cavidades, uma com a configuração de um corpo de prova de tração e a outra com a configuração de um corpo de prova de impacto.

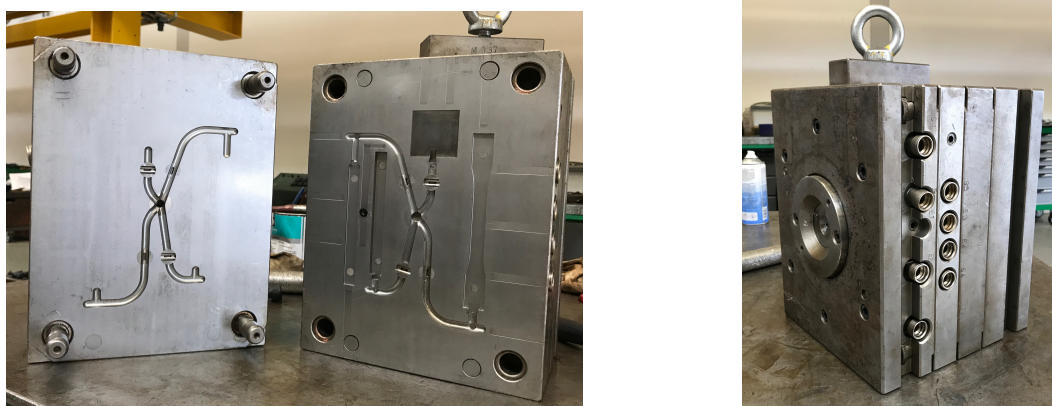


Figura 3.1 - Molde utilizado para a produção dos provetes e das placas.

Para ser possível garantir a máxima consistência e desempenho do polímero durante a sua injeção, é necessário secar o polímero antes da sua injeção.

As condições de secagem sugeridas para resinas de ABS são na ordem dos 80-90 °C durante aproximadamente 4 horas [14], [30].

3.2 Normas de ensaio

Existem diversas normas internacionalmente aceites para a realização de estudos de envelhecimento acelerado, nomeadamente as normas ISO e ASTM. A principal característica da norma ISO é que esta garante produtos e serviços seguros, fiáveis e de boa qualidade [41]. As normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) são reconhecidas internacionalmente e usadas com o propósito de melhorar a qualidade dos produtos, reforçar a segurança, facilitar o acesso ao mercado e ao comércio, para além de conquistar a confiança do consumidor [42]. Ou seja, estas normas são por vezes equivalentes, mas umas são mais utilizadas na Europa, as normas ISO, e as normas ASTM são mais utilizadas nos Estados Unidos da América. Ainda que nada impede, de as normas americanas serem utilizadas em Portugal, por exemplo.

A norma ASTM D4329 é muito utilizada para ensaios de peças automóveis. Nesta, o processo de teste caracteriza-se por ocorrer a uma temperatura controlada de 70 ± 3 °C, com condensação durante 4h e com a temperatura do painel preto não isolado a 50 ± 3 °C. De salientar que a pureza da água a usar para o sistema de condensação é fundamental [43]. Se este fator não for tomado em conta pode acontecer que o material desenvolva marcas e manchas devido à permanência de aniões, catiões na água.

Os testes a realizar de acordo com a norma ASTM D2565 dividem-se em dois grupos, um para polímeros usados no exterior de automóveis e polímeros usados no interior. Para o primeiro caso o ciclo consiste na exposição durante 40 minutos a uma humidade relativa de 50 ± 5 % com o painel preto não isolado a uma temperatura controlada de 70 ± 2 °C. De seguida, será submetido durante 20 minutos a radiação cumulativamente com “jatos de água” (spray). A fase seguinte engloba um período de 60 minutos de exposição à radiação, num ambiente com humidade relativa de 50 ± 5 % e com o painel preto não isolado a uma temperatura controlada de 70 ± 2 °C. Este ciclo termina com uma nova fase de 60 minutos, sem luz, com humidade relativa de 95 ± 5 % e com o painel preto não isolado a uma temperatura controlada de 38 ± 2 °C.

Para o caso de polímeros destinados ao interior dos automóveis o processo consiste numa exposição à radiação durante 3.8 horas, num ambiente com humidade relativa de 50 ± 5 % e com o painel preto não isolado a uma temperatura controlada de 89 ± 3 °C. Este ensaio finda com uma

etapa de 1 h, sem radiação e com humidade relativa de 95 ± 5 % e com o painel preto não isolado a uma temperatura controlada de 38 ± 2 °C. Nesta norma a temperatura da água para pulverizar as amostras deve ser de 16 ± 5 °C [44].

A norma ISO 4892-2 define vários métodos para ensaios de envelhecimento de polímeros. Utilizando esta norma existem duas vertentes aplicáveis tanto com recurso a humidade relativa e a uma câmara de ar ou então com ciclos de períodos de escuridão. Para a primeira situação existem três tipos de ciclos com dois tipos de métodos. O método A utiliza filtros de luz que simulam a luz diurna e o método B utiliza filtros de vidro. O método A que consiste na exposição durante 102 minutos a seco e 18 minutos de pulverizações de água, estando o painel preto a 65 ± 3 °C com câmara-de-ar a 38 ± 3 °C e humidade relativa a 50 ± 10 %. O método B por sua vez subdivide-se em dois ciclos, em que o primeiro ciclo consiste em estar exposto sempre a seco o painel preto a 65 ± 3 °C com câmara-de-ar a 38 ± 3 °C e humidade relativa a 50 ± 10 %. O segundo ciclo consiste na exposição sempre a seco com o painel preto a 100 ± 3 °C com câmara de ar a 65 ± 3 °C e humidade relativa a 20 ± 10 %. Na segunda vertente em que a exposição utiliza ciclos com períodos de escuridão durante 102 minutos a seco e 18 minutos de pulverizações de água, o painel preto a 63 ± 3 °C com câmara de ar a 38 ± 3 °C e humidade relativa a 50 ± 10 %, utilizando o método A. Continuando a utilizar um painel preto sempre a seco 63 ± 3 °C com câmara de ar a 38 ± 3 °C e humidade relativa a 50 ± 10 % [45].

A norma ISO 527-2 define que para se medir o módulo de elasticidade, as velocidades de testes devem ser de 1 mm/min para provetes do tipo 1A e 1B. A Figura 3.2 e a Tabela 3.1 mostram as diferenças entre estes dois tipos de provetes [46].

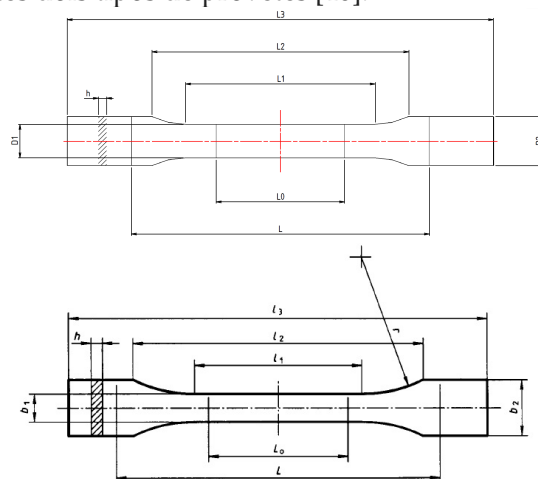


Figura 3.2 - Provetes tipo 1A e 1B [46].

A norma também diz que se por alguma razão não for possível a utilização dos provetes do tipo 1A ou 1B, existe a possibilidade de utilizar provetes de tamanho mais reduzido, denominados provetes do tipo 1BA, 1BB, 5A ou 5B representados nas Figura 3.3 e Figura 3.4, respetivamente. Estes devem ser usados com a velocidade de teste ajustada segundo a tabela 5.1.2 da norma ISO 527-1:1993 [47]. Define que a taxa de deformação nominal é o quociente entre a velocidade do teste e a distância inicial entre as garras. Se for necessário efetuar medições, a velocidade de ensaio deve ser de 1 mm/min [46].

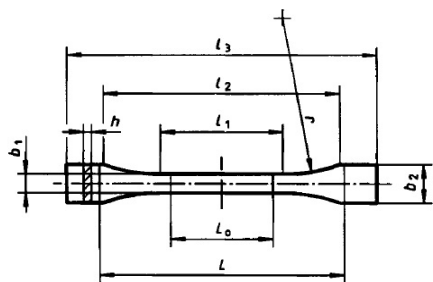


Figura 3.3 - Provete tipo 1BA e 1BB [46].

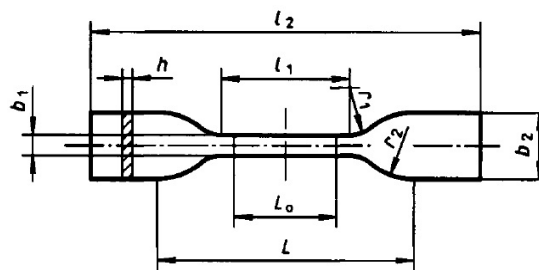


Figura 3.4 - Provete tipo 5A e 5B [46].

Na Tabela 3.1 encontram-se as diferentes medidas possíveis para os provetes representados nas figuras anteriores.

Tabela 3.1 - Tabela comparativa das dimensões dos vários tipos de provetes [47].

		Standard		Non-Standard			
		1A	1B	1BA	1BB	5A	5B
l_1	Comprimento da parte estreita paralela lados (mm)	80±2	60±0.5	30±0.5	12±0.5	25±1	112±0.5
l_2	Distância entre as porções grandes faces paralelas (mm)	104 a 113	106 a 120	58±2	23±2	≥75	≥35
l_3	Comprimento total (mm)	≥150		≥75	≥30	-	-
l_0	Comprimento de medida (mm)	50.0±0.5		25.0±0.5	10±0.2	20±0.5	10±0.2
h	Espessura (mm)	4.0±0.2		≥2	≥2	≥2	≥1
r_1	Raio (mm)	20 a 25	≥60	≥30	≥12	8±0.5	3±0.1
r_2	Raio (mm)	-	-	-	-	12.5±1	3±0.1
L	Distância inicial entre as garras (mm)	115±1	l_{20}^{+5}	l_{20}^{+2}	l_{20}^{+1}	50±2	20±2
b_1	Largura da parte estreita (mm)	10.0±0.2		5±0.5	2±0.2	4±0.1	2±0.1
b_2	Largura nas extremidades (mm)	20.0±0.2		10±0.5	4±0.2	12.5±1	6±0.5
V_T	Velocidade de Teste (mm/min)	50 ± 10	-	-	-	-	-
R	Ratio entre V_T e L	0.435 ± 11	-	-	-	-	-

3.3 Procedimento Experimental na Câmara de Envelhecimento

De acordo com a norma ASTM G155, o procedimento experimental a adotar consiste nos parâmetros seguintes. Também se descreve em cada uma das seguintes etapas o procedimento realmente realizado neste trabalho.

3.1.1 - Identificar cada provete com marcação duradoura, não influenciável pelo tratamento e colocada em áreas do provete não usadas em testes futuros.

3.1.2 - Determinar qual a propriedade dos provetes que serão avaliadas. Antes de expor as amostras, quantificar as propriedades apropriadas de acordo com normas internacionais reconhecidas. Se possível usar amostras não expostas ao tratamento. Neste trabalho, as propriedades a serem estudadas serão as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

3.1.3 – Montagem de provetes - Programar as condições de teste selecionadas para operar continuamente ao longo do número requerido de ciclos repetitivos. Manter essas condições ao longo da exposição. Interrupções ao serviço do aparelho e para inspecionar amostras devem ser

minimizados. As condições de testes usadas foram as descritas na norma ASTM-D2565, secção 7, ciclo nº4 (polímeros para aplicações exteriores). A descrição deste ciclo é feita na secção 1.2.2.

3.1.4 - Exposição a condições de teste - reposicionamento periódico das amostras durante a exposição não é necessário se a irradiância nas posições mais distante do centro da área de amostra é, de pelo menos, 90% da referida medida no centro da área de exposição. A irradiância uniforme será determinada de acordo com a norma ASTM G151.

3.1.5 – Reposicionamento de amostras – A irradiância em posições mais distantes do centro da área de exposição é entre 70 e 90% da medida no centro, uma das três técnicas que se seguem serão usados para a colocação da amostra.

3.1.5.1 - Periodicamente reposiciona-se as amostras durante o período de exposição para assegurar que cada uma delas recebe em igual quantidade exposição radiante. O programa de reposicionamento deve estar de acordo com todas as partes interessadas.

3.1.5.2- Colocar amostras apenas na área onde a exposição de irradiação é de pelo menos 90% do máximo da irradiância.

3.1.5.3 - Para compensar a variabilidade do teste, posicione aleatoriamente as amostras dentro da área de exposição que considere os requisitos de irradiância uniforme conforme definido na secção 3.5.1

3.1.6 - Inspeção - se é necessário retirar uma amostra de teste de inspeção periódica, ter cuidado para não manipular ou perturbar a superfície de teste. Após a inspeção, o modelo de teste deve ser devolvido à câmara de teste com seu teste de superfície com a mesma orientação previamente testada.

3.1.7 – O aparelho de teste exige manutenção periódica para manter as condições de exposição uniformes. Alguma manutenção e calibração de acordo com as instruções do fabricante.

3.1.8 - Expor os corpos de prova durante o período especificado de exposição.

3.1.9 - No final da exposição, quantificar as propriedades adequadas e reportar os resultados em conformidade com a prática ASTM G151, secção 9 [48].

Na Figura 3.5 é possível visualizar uma imagem em modelação 3D dos provetes utilizados para os ensaios de tração assim como uma imagem real do mesmo.

Na Figura 3.6 é possível visualizar a máquina de envelhecimento utilizada que se encontra nas instalações da J. Prior - Fábrica de Plásticos, Lda. Foram efetuados diversos ciclos de envelhecimento com durações muito diferentes. Foram sendo realizados períodos de tempo menores para posteriores testes de ensaios mecânicos e elétricos, não tendo sido possível observar prováveis alterações nas propriedades do polímero, foram aumentados os tempos de exposição. Com base na literatura os tempos de exposição foram aumentados significativamente, os diversos períodos de exposição utilizados foram os seguintes: 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 120 h, 300 h, 400 h, 500 h e 600 h [49], [50].

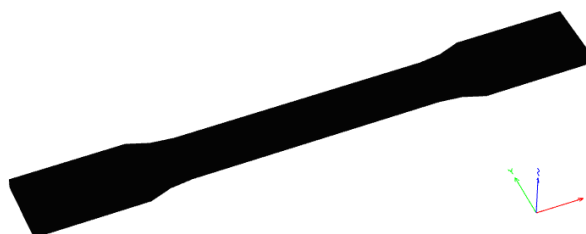




Figura 3.5 - Imagem dos provetes usados, modelação 3D e fotografia real.



Figura 3.6 - Máquina de Envelhecimento Q-Sun Xe-1 com o respetivo posicionamento das amostras.

Pela literatura, sabe-se que a exposição de um polímero durante 200h numa câmara de envelhecimento, corresponde a 1 ano de exposição ao ar livre, considerando apenas um comprimento de onda na gama dos 300-400 nm [51].

3.4 Procedimento Experimental na Estufa

Na estufa existente no Departamento de Física, foram colocados 32 provetes e 16 placas. Estes permaneceram no seu interior a uma temperatura constante de 80 °C durante intervalos de tempo diferentes. Para além da exposição a alta temperatura mencionado anteriormente, foi realizado uma exposição a alta temperatura com uma duração de 100h a uma temperatura de 100 °C, como sendo uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea, são visíveis alterações a olho nu nas amostras. A cada término de ciclo estabelecidos com base na literatura, retiraram-se 4 provetes e duas placas para posteriores testes, os intervalos de tempo foram 12 h, 24 h, 48 h, 120 h, 300 h, 400 h, 500 h e 600 h. Estes ensaios efetuados com a estufa foram realizados a esta temperatura por ser uma temperatura elevada mas ainda assim, abaixo da temperatura de transição vítrea do material em estudo.

Na Figura 3.7 está ilustrada a estufa utilizada para exposição do polímero a altas temperaturas, assim como, é visível o posicionamento das amostras no início do teste de envelhecimento em que se encontram os 32 provetes e as 16 placas, mencionadas anteriormente.

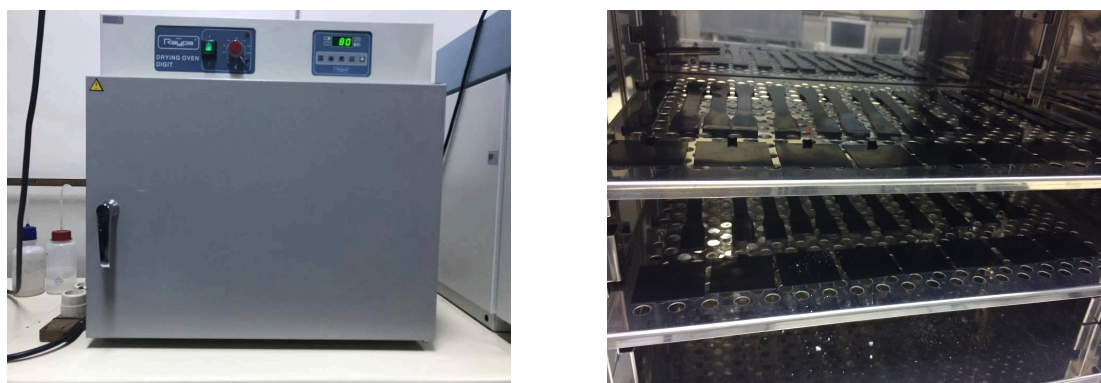


Figura 3.7 - Estufa utilizada para os envelhecimentos a 80 °C e as respetivas amostras.

3.5 Procedimento Experimental das Medições Eléctricas

Para proceder às medições eléctricas utiliza-se um sistema para efetuar medidas DC e AC que será descrito no tópico seguinte. Para as medições eléctricas é necessário formar uma amostra neste caso, circular, de aproximadamente 10 mm de diâmetro, que seria previamente pintada com uma tinta condutora de prata para permitir uma passagem de corrente eléctrica, como na Figura 3.8. Assim, obteve-se uma geometria similar à de um condensador de placas paralelas. Durante as medidas, as amostras foram mantidas em atmosfera de hélio para melhorar a transferência de calor e eliminar a humidade.

3.5.1 Condutividade DC

O sistema utilizado para as medições eléctricas efectuadas encontra-se no Laboratório de Sólidos Não Cristalinos do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Determina-se a condutividade DC (σ_{dc}) das amostras, medindo-se a intensidade da corrente em função de diferentes temperaturas, aplicando-se uma tensão dc estável em cada uma das medidas efectuadas. Este sistema é constituído por um crióstato de banho contendo um sistema de aquecimento resistivo, uma bomba de vácuo, um electrómetro *Keithley 617*, um controlador de temperatura *ITC4 Oxford Research* e um computador para o controlo da experiência e registo de dados.

Para as medições efectuadas recorreu-se a um intervalo de temperaturas entre 100 K (-173,15 °C) e 350 K (76,85 °C), sendo que as amostras são colocadas numa atmosfera controlada de hélio e recorre-se à imersão do crióstato em azoto líquido para o processo de arrefecimento, e ao aquecimento de uma resistência de platina PT 100 para o aquecimento da zona de amostra.

A resistência eléctrica R que um material oferece à passagem de uma corrente eléctrica é dada pela equação (3.1) seguinte [40], [52]:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (3.1)$$

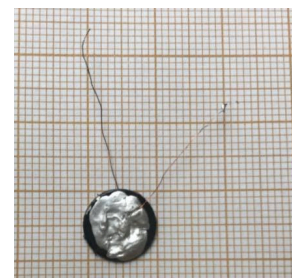


Figura 3.8 – Amostra utilizada nas medições eléctricas.

em que o ρ corresponde à resistividade elétrica, d é dado pela espessura da amostra e o A corresponde à área da secção.

A grandeza ρ relaciona-se com a condutividade elétrica (σ) segundo a equação (3.2) [53]:

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

para se quantificar a difusão atômica, devem ser tomadas em conta algumas variáveis tais como, o coeficiente de difusão D , que é definido pela primeira lei de *Fick* dada pela equação (3.3) [53]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.3)$$

onde $\frac{\partial c}{\partial x}$ é o gradiente da densidade e J a densidade de corrente molecular que representa o fluxo total de partículas por unidade de tempo.

Para o caso em que a condutividade elétrica resulta da difusão de uma determinada espécie iônica induzida por um campo externo aplicado, a condutividade σ , relaciona-se com o coeficiente de difusão segundo a lei de *Nernst-Einstein* dada pela equação (3.4) [54]:

$$D = \frac{\sigma_{dc} K_B T}{n(Ze)^2} \quad (3.4)$$

sendo K_B a constante de Boltzman, T a temperatura, n a concentração e Ze a carga da espécie iônica.

Sabendo que a difusão é um processo ativado termicamente, é possível relacionar a dependência do coeficiente D com a temperatura, através da equação de *Arrhenius*, dada pela equação (3.5) [55]:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_D / RT) \quad (3.5)$$

onde D_0 é uma constante, ΔH_D é a entalpia da difusão e R a constante dos gases ideais [56].

3.5.2 Condutividade AC

As medidas de condutividade A.C. (σ_{ac}) foram realizadas em função da mesma gama de temperaturas (100-350 K), adicionando ao sistema um *LCR meter Network Analyser Agilent 429*, que variou a frequência do campo elétrico aplicado entre 100-1 MHz no modo C_p - R_p (capacidade C_p em paralelo com resistência R_p , d é a espessura da amostra, A é a área do eletrodo superior e ϵ_0 é a permissividade no vácuo dada pela constante 8.8542×10^{-12} (F / m).

A determinação dos valores de ϵ' e de ϵ'' , foi estimada segundo as Equações (3.6) e (3.7) [57]:

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A \epsilon_0} \quad (3.6)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{w} \frac{1}{R_p} \frac{d}{A \epsilon_0}, \quad (3.7)$$

A condutividade A.C. (σ_{ac}) em função da frequência, foi calculada como na Equação (3.8) :

$$\sigma_{ac} = w \epsilon_0 \epsilon'' \quad (3.8)$$

Um campo elétrico aplicado a um sólido pode produzir dois efeitos no material, uma polarização ou uma condução. A condução resulta do movimento de translação dos portadores de

carga (que podem ser lacunas, iões intersticiais, etc.). A polarização resultante por sua vez, pode ser de diferentes tipos:

1) Polarização por deformação que se divide em dois tipos:

1a) Polarização eletrônica – Quando se verifica o deslocamento do núcleo ou dos eletrões de um átomo pela ação do campo elétrico aplicado. Como os eletrões são partículas muito leves, têm curtos tempos de resposta à variação do campo aplicado.

1b) Polarização atômica – Associada ao deslocamento de um átomo ou de um conjunto de átomos numa molécula.

2) Polarização de orientação – O campo elétrico aplicado promove a orientação dos dipolos elétricos dos átomos do material segundo a direção do campo externo. No entanto, a rotação dos átomos é contrariada pela agitação térmica das moléculas, tornando este tipo de polarização dependente da frequência do campo elétrico e da temperatura.

3) Polarização iônica – Numa rede com portadores de carga iónicos, os catiões deslocam-se segundo a direção do campo aplicado, e os aniões na direção oposta. Este movimento dos iões cria um determinado momento dipolar no material.

O vetor de deslocamento elétrico (D), é dado pela Equação (3.9) [58]:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (3.9)$$

e considerando uma vez mais a aproximação do movimento uniforme, vem que D , E e P têm a mesma direção, calculado pela equação (3.10) [59]

$$D = \epsilon_0(1 + \chi)E = \epsilon_0 \epsilon E \quad (3.10)$$

onde $\epsilon \times \epsilon_0$ é a permitividade absoluta e $\epsilon_r = (1 + \chi)$ é a permitividade relativa (frequentemente denominada por constante dielétrica) que representa o aumento de capacidade ou de carga armazenada pelo material comparativamente ao vácuo. Isto é pela Equação (3.11) [60]:

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (3.11)$$

sendo C a capacidade de um condensador constituído pelo material dielétrico, e C_0 a capacidade de um condensador com as mesmas dimensões onde o dielétrico é o vazio.

O campo externo A.C. aplicado é um parâmetro controlável, no qual se pode manipular a amplitude e frequência do campo D e ϵ são dependentes da resposta do material e nem sempre D está em fase com E , o que implica que a permitividade é uma variável complexa dependente da frequência do campo dada pela relação (3.12) [56]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.12)$$

ϵ' e ϵ'' são respetivamente, a constante dielétrica e as perdas dielétricas que representam a magnitude da dissipação (perdas) de energia quando o campo externo é aplicado. Usando a relação $\epsilon'' = \sigma_{ac}/\omega\epsilon_0$ resulta a equação (3.13) [56]:

$$\epsilon = \epsilon' - i\left(\frac{\sigma_{ac}}{\omega\epsilon_0}\right) \quad (3.13)$$

onde $\sigma_{ac} = \sigma_{ac}(w)$ é a condutividade ac.

Numa representação vetorial de ε^* , ε' e ε'' e são ortogonais. O fator de perdas ($\tan(\delta)$) surge então definido como a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada, e determina-se pela relação (3.14) [60]:

$$\tan(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (3.14)$$

onde τ é o tempo de relaxação, e são respetivamente, o limite de baixas e altas frequências da permitividade. Contudo, a maioria dos materiais amorfos não manifestam uma relaxação dielétrica exponencial, pelo que os dados experimentais são melhor ajustados a modelos que não o de Debye.

3.6 Procedimento Experimental dos Ensaios de Tração com o Aramis

Antes de passar à explicação do sistema Aramis, é importante ressaltar de que foram efetuados outros ensaios previamente. Começou-se com ensaios de tração convencionais, visto que com este tipo de ensaios não foi possível obter os dados pretendidos optou-se por começar com os ensaios do videoextensómetro. Este último, foi útil para perceber a falta de exatidão do mesmo, os valores do módulo de Young para a amostra base por exemplo, encontravam-se acima do valor esperado para este tipo de material. Consequentemente decidiu-se mais sensato optar por um método com um nível de exatidão maior, daí a decisão de optar por este método. Este caminho ajuda na percepção na evolução e diferenças dos vários métodos, todos eles têm a sua importância e são uma mais valia no que toca a ensaios mecânicos. Mas devido à sua exatidão e sensibilidade o sistema Aramis acabou por ser o escolhido para análise dos ensaios de tração elaborados.

Este sistema de ensaios de tração permite uma visualização do provete durante todo o ensaio, graças às suas câmaras. Apesar de ser um sistema extremamente sensível, pois qualquer entrada de luz pode afetar o ensaio, ou uma má calibração este é o equipamento mais preciso, comparando ao videoextensómetro convencional.

Para realizar estes ensaios mecânicos é necessário pintar as amostras, primeiro em preto e de seguida em branco, para possuírem uma pigmentação coerente com o padrão fornecido pela marca Aramis que se adequa ao calibrador usado e assim, serem visualizadas pelas câmaras do Aramis como na Figura 3.9. Para este ensaio é fundamental efetuar a calibração da máquina, sendo que para tal, utiliza-se um calibrador próprio. Para a realização destes ensaios é necessário seguir um guião para programar o *set up*, de seguida efetua-se a calibração da máquina, estando estas etapas concluídas é possível iniciar os ensaios. Para tal é necessário calibrar o videoextensómetro para obtenção de dados em simultâneo. É importante utilizar a mesma velocidade em ambos os equipamentos, utilizar uma obtenção de imagens adequadas no Aramis, tendo em conta a velocidade utilizada. Após os ensaios realizados, é necessário fazer o tratamento de dados. Para todos estes passos existem os guiões respetivos que devem ser seguidos para não adulterar os resultados. Os ensaios de tração foram todos realizados à mesma velocidade (10 mm/min), tanto no sistema com Aramis como no sistema com videoextensómetro.

Na Figura 3.10 é visível o equipamento do sistema Aramis acoplado à máquina de ensaios de Tração Shimadzu disponível no Departamento de Engenharia Mecânica desta Universidade. Este equipamento proporciona uma maior precisão a nível de medidas do que um ensaio de tração com o uso do videoextensómetro.



Figura 3.9 - Provete pintado para ensaio de tração no sistema Aramis.

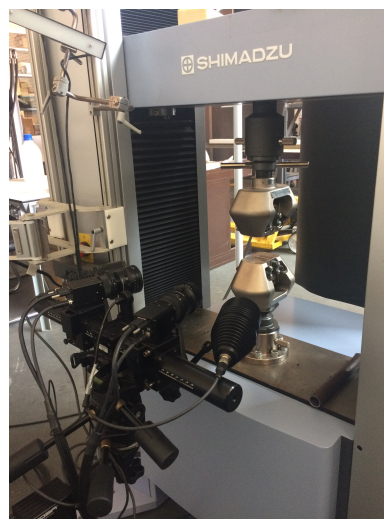


Figura 3.10 - Montagem do sistema Aramis na máquina de ensaios de tração.

Para complementar o estudo efetuado, optou-se por utilizar o Aramis para o estudo das propriedades mecânicas obtidas na região elástica e os dados do videoextensômetro para o estudo na região plástica. Sendo assim um estudo mais completo existindo um cruzamento de dados de ambos os métodos utilizados.

3.7 Procedimento Experimental da análise das amostras com microscópio ótico

Foi efetuada uma análise de todas as amostras, tanto as amostras envelhecidas através da câmara de envelhecimento, assim como, as que foram expostas a altas temperaturas na estufa. Para tal foi utilizado o microscópio *Olympus BH-2* representado da Figura 3.11, que consiste na utilização de luz visível e num sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras.

Neste tipo de equipamento a intensidade da luz pode ser ajustada diretamente, através do reóstato que atua na própria fonte luminosa ou indiretamente, através de condensadores e do diafragma onde a intensidade aumenta se se subir o condensador e abrir o diafragma e diminui se se descer o condensador e fechar o diafragma.

A ampliação corresponde ao número de vezes que a imagem é aumentada em relação ao objeto real que depende do poder de ampliação da objetiva utilizada. A ampliação total é o produto da ampliação da objetiva pela ampliação da ocular (exemplo, ampliação da ocular 10x, ampliação da objetiva 20x, ampliação total é $10 \times 20 = 200x$).

Foram feitas análises com diferentes objetivas, uma de x10, x50 e por fim x100, sendo analisado as duas faces da amostra.



Figura 3.11 - Microscópio Olympus BH-2.

3.8 Formalismos Físico Matemáticos

3.8.1 Equação de Arrhenius

A velocidade da maioria das reações químicas aumenta à medida que a temperatura também aumenta.

A equação de *Arrhenius* fornece a informação da dependência da taxa constante k de reações químicas na temperatura T (em Kelvin) e energia de ativação, E_a (kJ/mol) como mostrado na equação (3.15) [61]:

$$K = Ae^{-(E_a/RT)} \quad (3.15)$$

Onde A é conhecido por “constante de *Arrhenius*” ou “fator pré-exponencial”, e R é a constante de gás universal ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Alternativamente, pode ser expressa pela equação (3.16) [61]:

$$K = Ae^{-(E_a/k_B T)} \quad (3.16)$$

A única diferença entre estas são as unidades de energia, a equação (3.15) utiliza energia/mole, o que é comum em química, enquanto que a equação (3.16) usa energia diretamente, o que é comum na física.

Uma vez conhecida a energia de ativação de uma reação, é simples prever o valor da constante de velocidade K_2 , na temperatura T_2 , a partir do valor de K_1 na temperatura T_1 através da equação (3.17) ou da equação (3.18):

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.17)$$

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T} \quad (3.18)$$

3.8.2 Fenómeno de *Annealing*

O *annealing* de plásticos consiste num aquecimento de uma parte polimérica abaixo da temperatura de transição vítrea para atenuar as tensões internas introduzidas na peça durante o seu fabrico (por moldação, arrefecimento após a moldação, soldadura).

Para moldar um plástico, este é suavizado por aquecimento e, de seguida, forçado a uma cavidade onde arrefece e encolhe. O fluxo não uniforme e relativamente rápido resultam numa formação de tensões internas, o que pode causar distorção dimensional da peça e mesmo rachaduras ou fissuras microscópicas [62].

No caso do ABS este efeito ocorre a uma temperatura de aquecimento de aproximadamente 93°C .

Capítulo 4 - Análise de Resultados e Discussão

Serve este capítulo para descrever os resultados obtidos provenientes da atividade experimental e realizam-se análises comparativas enquadradas nos objetivos previamente estipulados

O capítulo que se segue engloba todos os resultados consequentes da atividade experimental deste trabalho. Após a sua exposição serão discutidos em pormenor com as respetivas comparações. Será também abordada e feita a ligação sobre a informação disponibilizada no capítulo anterior que possibilita os resultados apresentados. O intuito será realmente avaliar e comparar o desempenho do polímero nas diferentes condições estudadas.

4.1 Análise de resultados

4.1.1 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração permitem calcular vários parâmetros importantes para determinar a resistência e qualidade do polímero em estudo. Apesar de terem sido realizados os ensaios de tração com dois equipamentos, o videoextensómetro e o Aramis, os dados considerados foram apenas os dados obtidos pelo sistema Aramis devido à sua precisão ser maior. O Aramis possui um erro de 0,003 mm que é dado na calibração, enquanto que o videoextensómetro possui um erro de 0,1% que traduzido em milímetros resulta num erro de 0,03mm.

Nos gráficos abaixo, encontram-se representados, os dados obtidos através de ensaios mecânicos, elétricos e estruturais relativamente às amostras envelhecidas na câmara de envelhecimento e da estufa. Inicialmente, foi pensado que seria mais útil comparar os dois equipamentos, no entanto é visível que as situações são diferentes. Na estufa, o material encontra-se a uma temperatura constante, no entanto, na câmara de envelhecimento, o material é submetido a variações de temperatura, intensidade de luz e humidade relativa. Logo, não seria adequado comparar ambos os casos diretamente.

I. Ductilidade

Na Figura 4.1 é visível que as curvas representadas para as amostras da estufa e da câmara, em que o material perde a capacidade de ser considerado dúctil.

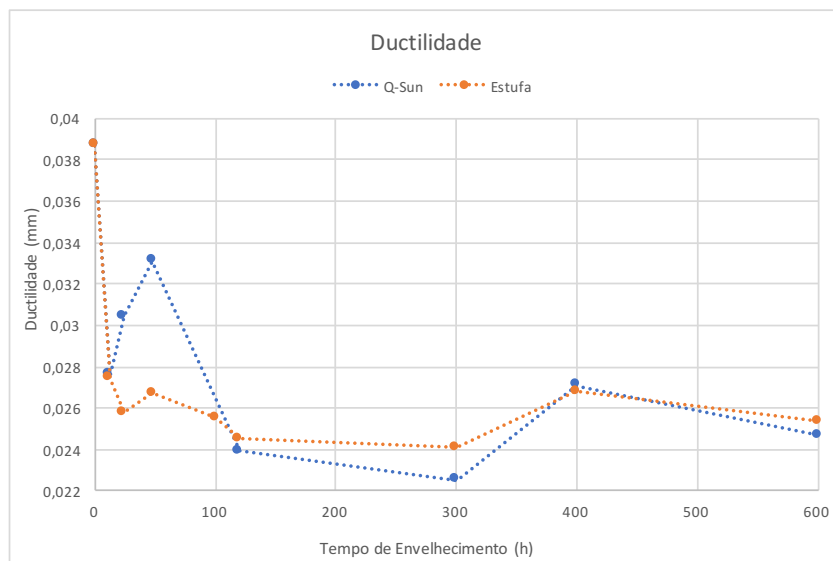


Figura 4.1 - Ductilidade em função do tempo de envelhecimento.

Tendo em conta os cálculos efetuados não existe um padrão de perda de ductilidade do material. No entanto, verificam-se 2 picos, interessantes, com um envelhecimento na ordem das 300h existe uma perda de 41% sendo, a percentagem mais elevada obtida. No intervalo de tempo de maior envelhecimento efetuado, 600h, obteve-se um défice de 36%. O que leva a crer que a partir das 400h a perda de ductilidade face ao valor base tem um valor constante.

II. Tenacidade

Na Figura 4.2 são visíveis as curvas que representam a sua tenacidade para as amostras da estufa e da câmara.

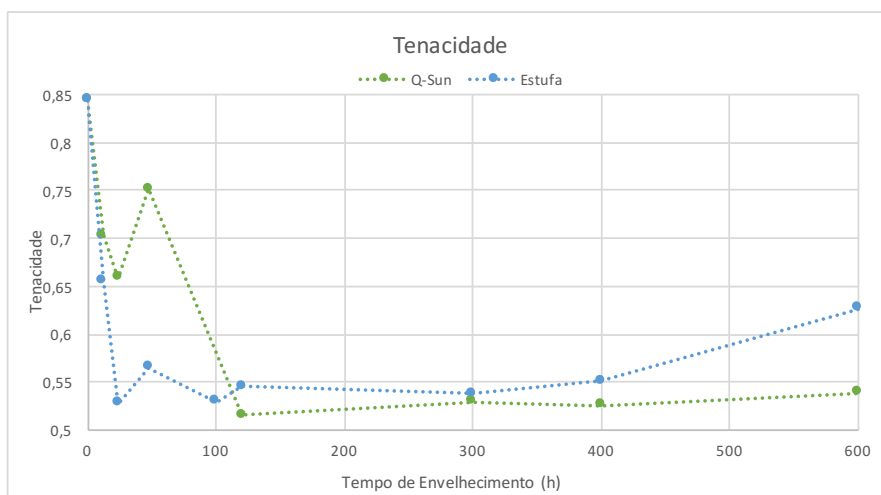


Figura 4.2 - Tenacidade em função do tempo de envelhecimento.

Analisando os cálculos efetuados, conclui-se novamente que não existe um padrão para esta propriedade. Ao fim de 120 h de envelhecimento na câmara de envelhecimento existe um défice na ordem de 38%, sendo a percentagem mais elevada obtida. Curiosamente, no intervalo de tempo de maior duração 600 h a percentagem obtida de perdas de tenacidade é da ordem de 36%.

III. Resiliência

No caso da resiliência, a percentagem de déficit é idêntica nos mesmos intervalos de tempo, o que é compreensível devido à similitude de expressões utilizadas para o cálculo da resiliência e da tenacidade. Visto que, a resiliência possui uma amplitude de metade da tenacidade, como é visível na Figura 4.3.

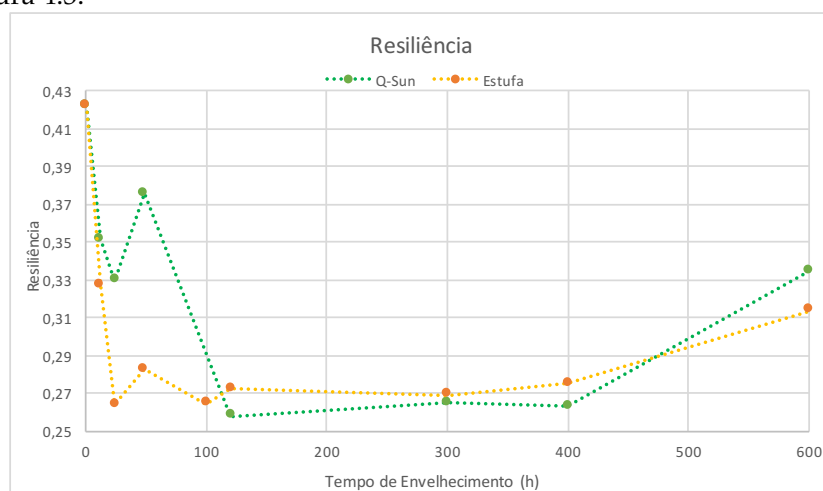


Figura 4.3 – Resiliência em função do tempo de envelhecimento.

IV. Módulo de Young

Na Figura 4.4 está representada uma comparação do módulo de Young entre as amostras que foram envelhecidas na estufa e na câmara de envelhecimento. Estes valores foram obtidos a partir do ensaio de tração efetuada com o Aramis.

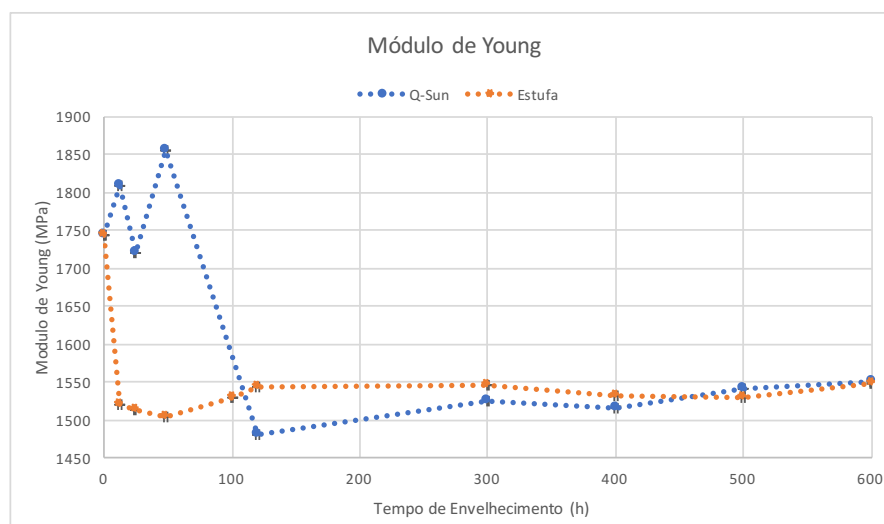


Figura 4.4 – Módulo de Young em função do tempo de envelhecimento.

No caso do módulo de Young, é visível que a partir de um envelhecimento de aproximadamente 120 h, tanto na estufa como na câmara de envelhecimento, verifica-se uma perda de 12% elasticidade. Tendo esta perda de propriedade comportamentos idênticos, verifica-se que independentemente do tipo de envelhecimento utilizado a degradação do polímero será idêntica. É visível a influência da temperatura no envelhecimento das amostras, existindo uma grande perda de resistência nas amostras que se encontravam na estufa logo após 12 h.

V. Coeficiente de Poisson

Na Figura 4.5 é possível ver a comparação dos coeficientes de Poisson obtidos a partir do ensaio de tração com o Aramis. É visível que as amostras assumem um comportamento idêntico a partir das 400 horas de envelhecimento, independentemente do método de envelhecimento utilizado.

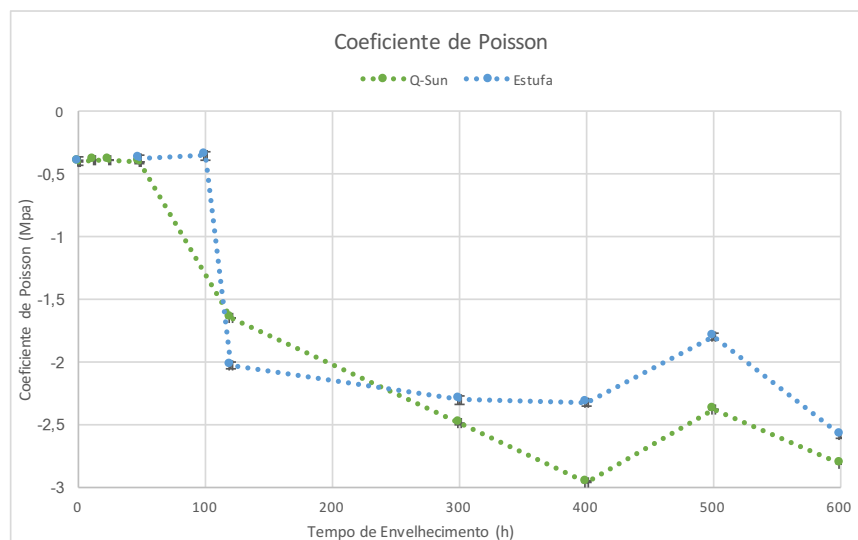


Figura 4.5 - Coeficiente de Poisson em função do tempo de envelhecimento.

No caso do coeficiente de Poisson, verifica-se uma estabilização desta propriedade até às 100 h na estufa e às 48 h na câmara de envelhecimento. A partir das 120 h em ambos os equipamentos de envelhecimento acelerado, verifica-se um decréscimo deste coeficiente na ordem dos 400 %. No entanto, nas primeiras horas de envelhecimento verifica-se uma ligeira subida, o que mostra um possível melhoramento desta propriedade, o que sugere que ocorra *annealing*.

VI. Tensão de Rutura

Na Figura 4.6 são visíveis as diferenças obtidas na tensão de rutura nos ensaios de tração com o videoextensómetro. É visível que quanto maior for o tempo de envelhecimento mais a tensão de rutura estabiliza, ou seja atinge um valor médio similar.

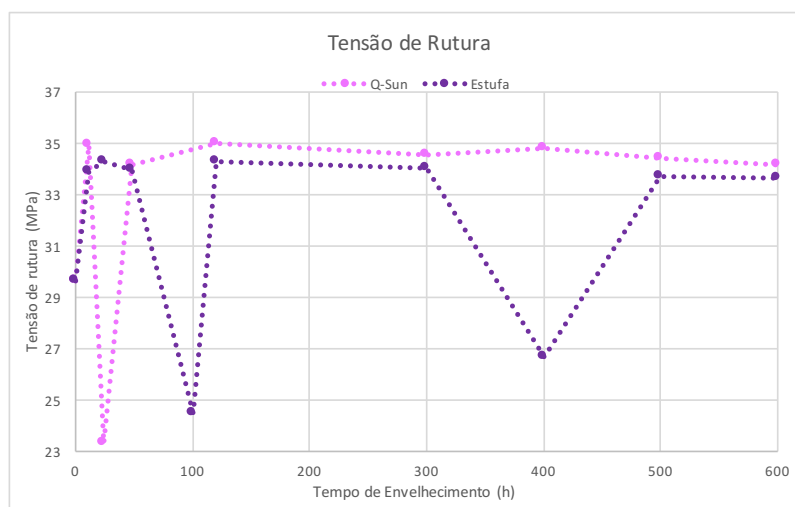


Figura 4.6 - Tensão de rutura em função do tempo de envelhecimento.

Mais uma vez, no caso da tensão de rutura verifica-se uma perda abrupta na ordem dos 15% a partir de um envelhecimento de 120 h, tanto na câmara de envelhecimento como na estufa. No caso da estufa verifica-se uma perda da tensão de rutura logo nas primeiras horas não havendo recuperação dessa propriedade.

VII. Tensão de Deformação

A tensão de deformação é sensivelmente igual em praticamente todas as amostras, como na Figura 4.7.

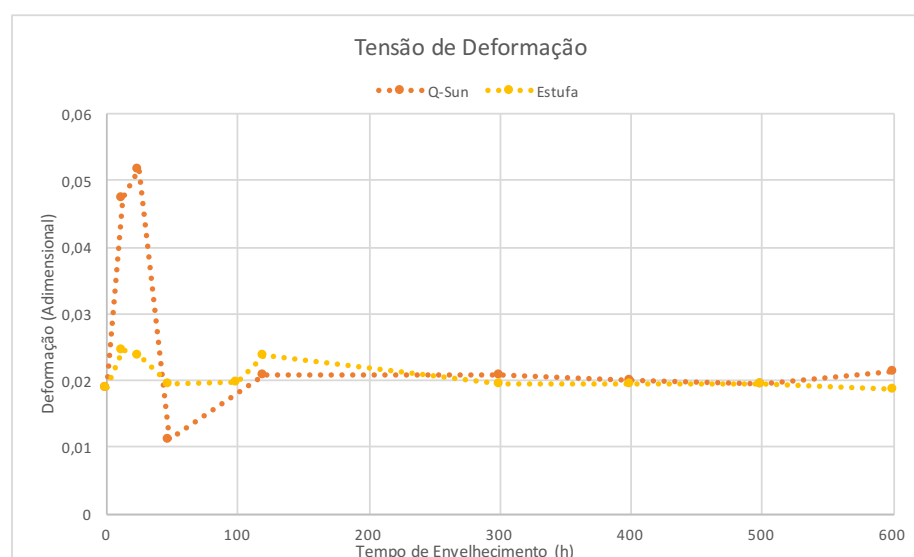


Figura 4.7 - Tensão de deformação em função do tempo de envelhecimento.

Por último, no caso da tensão de deformação volta-se a verificar uma perda de propriedade a partir das 120h de envelhecimento, em ambos os equipamentos de envelhecimento utilizado. Tendo em conta, os ensaios mecânicos efetuados e as tendências observadas, é notório de que, a partir das 120 h de envelhecimento é muito difícil concluir o que acontece no material.

4.1.2 Medições Elétricas

Em relação às medidas elétricas foram efetuadas medidas DC e medidas AC, tanto para as amostras que foram envelhecidas na estufa e na máquina de envelhecimento Q-Sun. Tanto as medidas DC como as medidas AC foram feitas num intervalo de temperaturas entre 100 K (-173,15 °C) e 350 K (76,85 °C). De salientar que o erro associado às medições elétricas, nunca ultrapassa os 5%. Os gráficos apresentados dando conta da condutividade do material foi obtido através do logaritmo neperiano da $\sigma_{ac/dc}$ em função de $1000/T$, usado para calcular a E_a (Energia de Ativação) pela lei de Arrhenius.

Como será demonstrado nas medições elétricas é possível retirar algumas conclusões, nomeadamente de que com este género de ensaios não destrutivos continua a ser possível verificar que o ABS perde propriedades.

Nas medições elétricas em AC apenas foram considerados os dados obtidos a uma frequência de 10 kHz, apesar de terem sido obtidos dados para frequências de 5 kHz e 100 kHz.

No intervalo entre as 24 h de envelhecimento e as 600 h o material torna-se mais resistivo. É notório que a condutividade aumenta com a temperatura. Na amostra que foi exposta a altas temperaturas na estufa durante 100 h a uma temperatura constante de 100 °C possui o valor mais elevado de condutividade e o mais baixo de energia de ativação.

Na Figura 4.8 está representado um gráfico com os dados da Tabela 4.1, a uma temperatura de 350 K (76,85 °C) relativos à estufa e à câmara Q-Sun, onde é possível verificar que a condutividade e a energia de ativação que possuem o mesmo comportamento para as primeiras amostras. A partir da amostra que esteve exposta a uma temperatura de 80 °C durante 400 h verifica-se que a condutividade aumenta e a energia de ativação diminui em simultâneo.

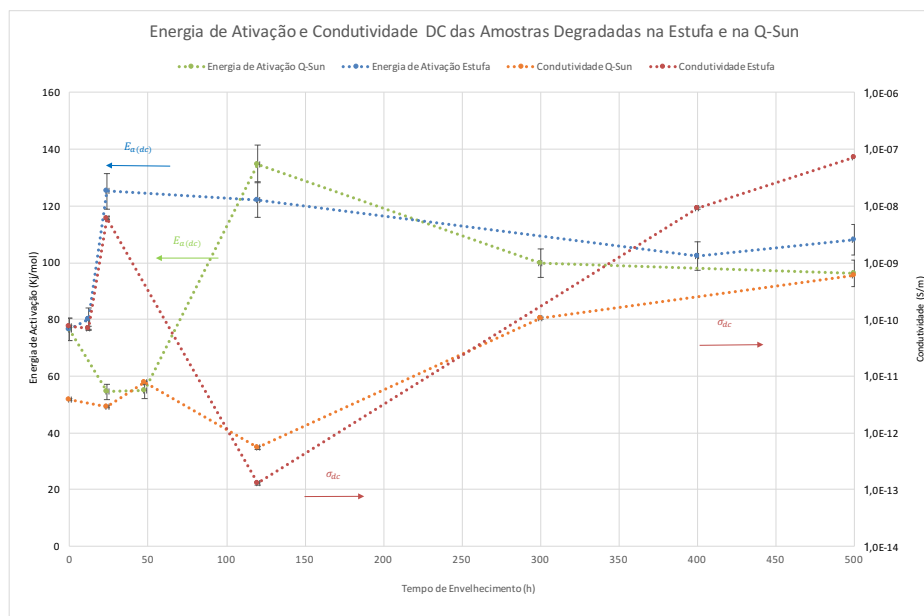


Figura 4.8 - Energia de ativação e condutividade DC em função do tempo de envelhecimento.

Na Figura 4.8 é visível que a condutividade aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento, no caso da câmara Q-Sun existindo um decréscimo na energia de ativação logo após 24 h de envelhecimento, mantendo essa tendência.

A título comparativo a condutividade se aumentar é esperado que a energia de ativação vá diminuindo.

Na Tabela 4.1 abaixo estão representados os valores obtidos nas medições elétricas DC, tais como a energia de ativação e a condutividade. O valor da condutividade foi obtido a uma temperatura de 300 K (26,85 °C) e de 350 K (76,85 °C) para todas as amostras envelhecidas na câmara de envelhecimento Q-Sun, assim como para as amostras envelhecidas na estufa, incluindo a amostra base.

Tabela 4.1 - Dados obtidos para medições elétricas DC.

	Tempo de Envelhecimento (h)	$E_a \pm \Delta E_a$ (kJ/mol)	Condutividade($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) T=300 K	Condutividade($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) T=350 K
Estufa	0	$76,49 \pm 3,64$	$(3,89 \pm 0,0439) \text{ E-12}$	$(6,96 \pm 8,90) \text{ E-13}$
	12	$80,16 \pm 2,93$	$(2,27 \pm 0,0247) \text{ E-12}$	$(7,07 \pm 0,0770) \text{ E-11}$
	24	$125,08 \pm 6,59$	$(1,84 \pm 0,0200) \text{ E-11}$	$(6,14 \pm 0,0668) \text{ E-9}$
	48	$126,08 \pm 2,76$	$(2,71 \pm 0,0237) \text{ E-11}$	$(1,91 \pm 0,0209) \text{ E-8}$
	100°-100	$45,76 \pm 3,53$	$(9,73 \pm 0,116) \text{ E-15}$	$(1,29 \pm 0,352) \text{ E-13}$
	120	$122,25 \pm 5,87$	$(7,71 \pm 0,0837) \text{ E-12}$	$(9,12 \pm 0,0989) \text{ E-11}$
	300	$118 \pm 1,08$	$(4,76 \pm 0,0519) \text{ E-12}$	$(9,27 \pm 0,101) \text{ E-11}$
	400	$102,27 \pm 1,06$	$(2,02 \pm 0,0220) \text{ E-12}$	$(7,22 \pm 0,0786) \text{ E-10}$
	500	$107,97 \pm 0,53$	$(1,40 \pm 0,0153) \text{ E-10}$	$(6,77 \pm 0,0740) \text{ E-8}$
	600	$69,39 \pm 3,78$	$(4,16 \pm 0,0452) \text{ E-12}$	$(1,52 \pm 0,0165) \text{ E-10}$
Q-Sun	12	$92,88 \pm 1,27$	$(2,45 \pm 0,0276) \text{ E-9}$	$(4,85 \pm 6,20) \text{ E-13}$
	24	$54,50 \pm 2,48$	$(2,91 \pm 0,0318) \text{ E-12}$	$(6,35 \pm 7,60) \text{ E-13}$
	48	$54,87 \pm 0,99$	$(7,71 \pm 0,0842) \text{ E-12}$	$(3,57 \pm 4,32) \text{ E-13}$
	120	$134,79 \pm 7,72$	$(5,44 \pm 0,0595) \text{ E-13}$	$(3,05 \pm 3,67) \text{ E-13}$
	300	$99,90 \pm 0,91$	$(1,06 \pm 0,0115) \text{ E-12}$	$(4,28 \pm 5,13) \text{ E-13}$
	400	$45,03 \pm 0,98$	$(1,22 \pm 0,0370) \text{ E-13}$	$(1,95 \pm 2,41) \text{ E-13}$
	500	$96,25 \pm 1,10$	$(6,06 \pm 0,0661) \text{ E-12}$	$(7,29 \pm 8,70) \text{ E-13}$
	600	$92,34 \pm 6,47$	$(5,37 \pm 0,0585) \text{ E-11}$	$(5,16 \pm 6,14) \text{ E-11}$

Na Figura 4.9 e na Tabela 4.2 estão representadas algumas das propriedades elétricas obtidas em corrente alternada para as amostras envelhecidas na câmara de envelhecimento e na estufa.

Na Tabela 4.2 está representada a energia de ativação e a condutividade, obtida nas medições elétricas AC. O valor da condutividade foi obtido a uma temperatura de 300 K e de 350 K para todas as amostras envelhecidas na câmara de envelhecimento Q-Sun, incluindo a amostra base.

Tabela 4.2 - Dados obtidos para medições elétricas AC

	Tempo de envelhecimento (h)	$E_a \pm \Delta E_a$ (kJ/mol)	Condutividade($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) T=300 K	Condutividade($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) T=350 K
Estufa	0	$21,62 \pm 0,98$	$(2,49 \pm 0,0317) \text{ E-10}$	$(8,35 \pm 0,106) \text{ E-9}$
	12	$21,62 \pm 0,98$	$(2,49 \pm 0,0317) \text{ E-10}$	$(8,35 \pm 0,0275) \text{ E-8}$
	24	$23,12 \pm 0,51$	$(2,67 \pm 0,0333) \text{ E-8}$	$(7,90 \pm 0,033) \text{ E-8}$
	48	$21,78 \pm 1,21$	$(2,51 \pm 0,0315) \text{ E-8}$	$(8,52 \pm 0,0221) \text{ E-8}$
	100 ^a -100	$35,34 \pm 0,87$	$(1,54 \pm 0,0197) \text{ E-8}$	$(7,84 \pm 0,0217) \text{ E-8}$
	120	$6,43 \pm 0,78$	$(9,76 \pm 0,124) \text{ E-8}$	$(1,39 \pm 0,00217) \text{ E-7}$
	300	$46,55 \pm 1,58$	$(1,62 \pm 0,0208) \text{ E-8}$	$(1,20 \pm 0,0837) \text{ E-8}$
	400	$33,57 \pm 2,15$	$(1,45 \pm 0,0185) \text{ E-8}$	$(6,52 \pm 0,0106) \text{ E-7}$
	500	$50,77 \pm 0,63$	$(1,62 \pm 0,0206) \text{ E-8}$	$(1,20 \pm 0,00183) \text{ E-7}$
	600	$29,29 \pm 1,08$	$(2,59 \pm 0,0330) \text{ E-8}$	$(1,08 \pm 0,00225) \text{ E-7}$
Q-Sun	12	$42,71 \pm 1,11$	$(1,58 \pm 0,0193) \text{ E-8}$	$(9,95 \pm 0,127) \text{ E-8}$
	24	$31,39 \pm 0,29$	$(1,92 \pm 0,00221) \text{ E-4}$	$(1,92 \pm 0,0221) \text{ E-9}$
	48	$16,4 \pm 0,27$	$(2,58 \pm 0,0308) \text{ E-7}$	$(6,40 \pm 0,0217) \text{ E-7}$
	120	$21,2 \pm 0,25$	$(1,70 \pm 0,0212) \text{ E-8}$	$(6,73 \pm 0,0837) \text{ E-11}$
	300	$25,29 \pm 0,47$	$(2,83 \pm 0,0350) \text{ E-8}$	$(8,54 \pm 0,106) \text{ E-11}$
	400	$27,69 \pm 0,69$	$(1,92 \pm 0,0240) \text{ E-8}$	$(8,09 \pm 0,101) \text{ E-8}$
	500	$16,06 \pm 0,7$	$(4,55 \pm 0,0580) \text{ E-8}$	$(7,00 \pm 0,0891) \text{ E-8}$
	600	$16,79 \pm 0,34$	$(3,79 \pm 0,0000042) \text{ E-8}$	$(8,45 \pm 0,0937) \text{ E-10}$

Nas figuras seguintes são visíveis as amostras em que foram efectuadas estas medições. As amostras envelhecidas na estufa foram todas submetidas a uma temperatura de 80 °C, sendo que apenas as amostras que permaneceram 100 h, encontravam-se a uma temperatura de 100 °C. Sendo esta temperatura muito próxima da temperatura de transição vítrea do material ($T_g \approx 105$ °C) foi visível a sua deformação, tanto nos provetes como nas placas utilizadas para estas medidas.

Na Figura 4.9 é visível que a tendência da condutividade das amostras é idêntica, não permitindo retirar conclusão da condutividade AC daí a importância das medições em DC.

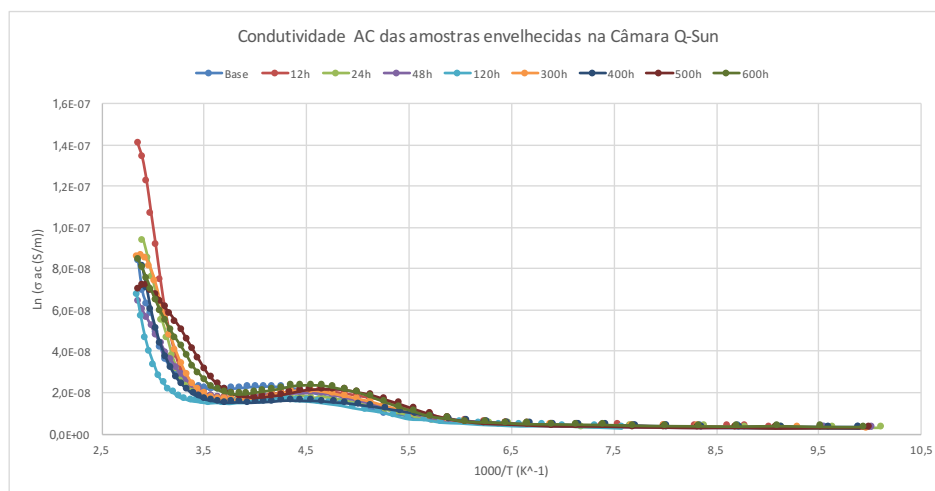


Figura 4.9 - Condutividade AC em função do inverso da temperatura a 10 kHz.

No caso das medições AC não é possível retirar conclusões sobre o que acontece na amostra quando envelhecida. Na Figura 4.10 verifica-se que todas as amostras envelhecidas na estufa a 80 °C possuem o mesmo comportamento, a amostra envelhecida a 100 °C durante 100h a sua condutividade média é constante.

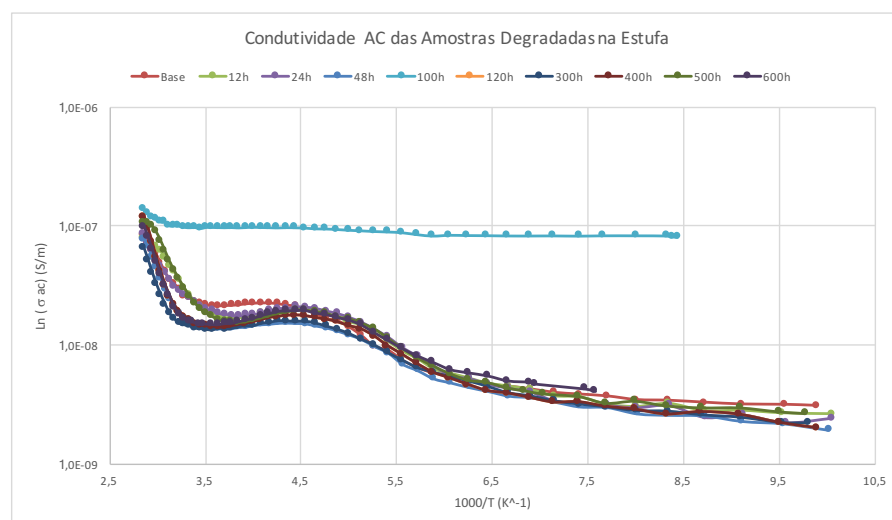


Figura 4.10 - Condutividade AC em função do inverso da temperatura a 10 kHz.

A amostra que se destaca em comparação às restantes é exatamente a amostra das 100 h da estufa, apresentado uma condutividade muito elevada em toda a gama de temperaturas.

Na Figura 4.11 e na Figura 4.12 estão representadas algumas das medições elétricas efetuadas em corrente alternada para as amostras envelhecidas pela câmara de envelhecimento e pela estufa.

As amostras envelhecidas na câmara de envelhecimento foram submetidas a um envelhecimento idêntico utilizando a norma ASTM D2565.

A Figura 4.11 representa as curvas da condutividade DC das amostras envelhecidas na câmara Q-Sun. É notório que o material é termicamente estimulado para temperaturas superiores a 280 K (6,85 °C). Na Figura 4.11 verifica-se que as amostras com um envelhecimento de 12 h, 300 h e 500 h possuem um comportamento idêntico, para além de possuírem valores de condutividade muito próximos.

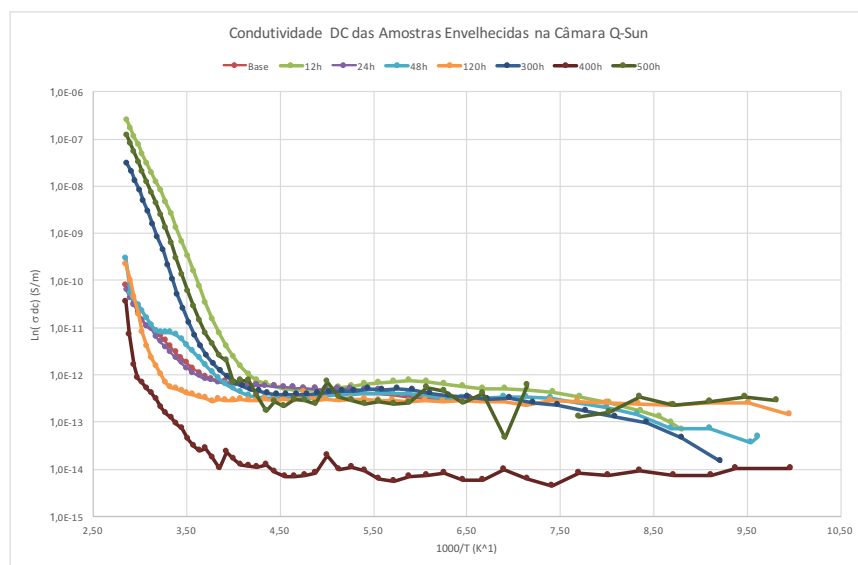


Figura 4.11 - Condutividade DC em função do inverso da temperatura.

Na Figura 4.12 é possível verificar a condutividade em DC de algumas amostras utilizando uma corrente de 100 V. A temperaturas elevadas, o polímero possui um comportamento idêntico, a condutividade vai diminuindo. No entanto, a temperaturas baixas, verifica-se uma estabilização da condutividade. Apenas na amostra envelhecida na câmara durante 600 h verifica-se um aumento súbito da condutividade a partir de uma temperatura próxima dos 300 K (26,85 °C).

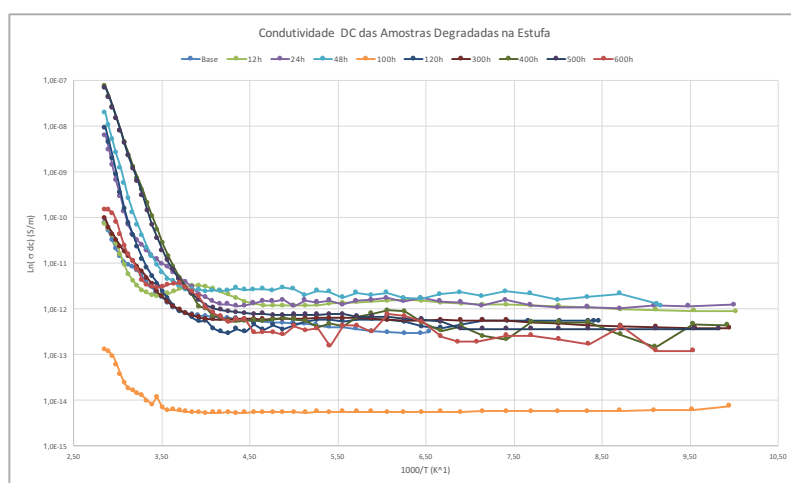


Figura 4.12 - Condutividade DC em função do inverso da temperatura.

4.1.3 Analogia entre propriedades elétricas e mecânicas

Comparando as propriedades mecânicas e elétricas deste material, é possível chegar a uma conclusão sobre qual dos métodos nos dá mais informação sobre as alterações sofridas pelo material em situações de degradação.

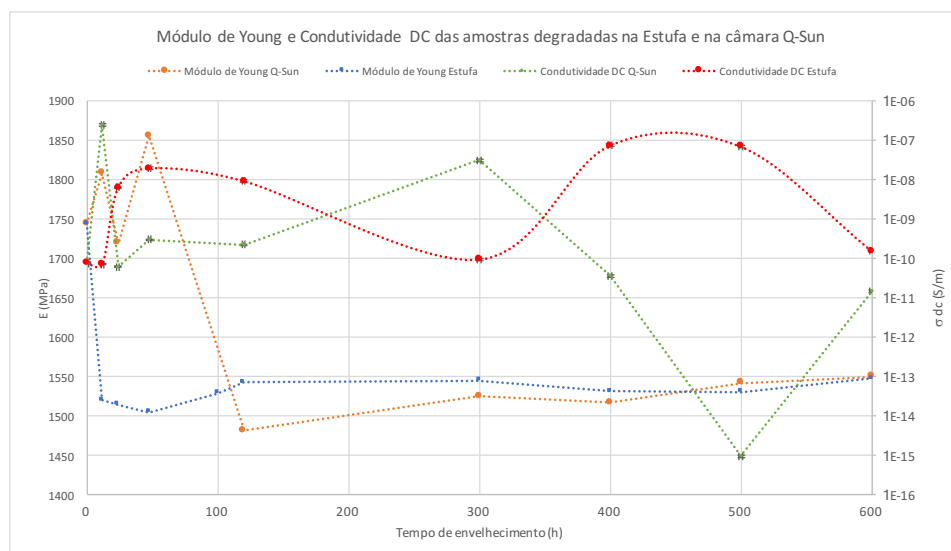


Figura 4.13 - Comparação das propriedades mecânicas e elétricas em função do tempo de envelhecimento.

No caso representado na Figura 4.13 verifica-se que a nível elétrico existe um comportamento similar ao dos ensaios mecânicos em tempos de envelhecimento pequenos, existindo assim uma estabilização nas propriedades mecânicas em envelhecimentos com duração aproximada de 120h.

Comparando as propriedades mecânicas e elétricas deste material, para as amostras degradadas através da estufa térmica verifica-se que a oscilação da condutividade, sendo possível retirar alguma conclusão com amostras envelhecidas durante mais de 300h, ao contrario da parte mecânica que apenas nos dá indicação até envelhecimentos de cerca de 120h.

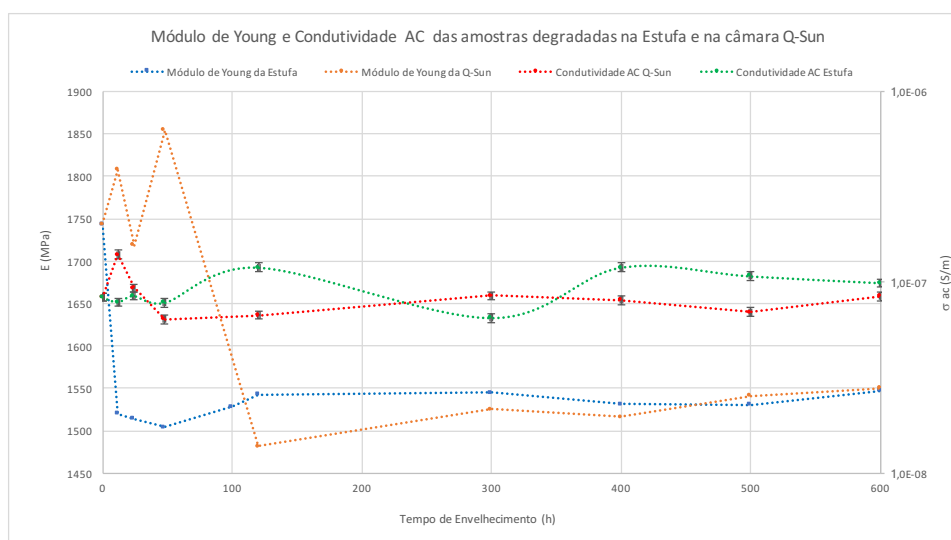


Figura 4.14 - Comparação das propriedades mecânicas e elétricas em função do tempo de envelhecimento.

Na Figura 4.14 é visível que a condutividade estabiliza, concluindo assim que com as medições elétricas em AC não é possível retirar uma conclusão clara. Sendo que a condutividade possui um valor estável independentemente do tempo de envelhecimento utilizado.

4.1.4 Microscópio Ótico

A partir da comparação das imagens obtidas com o microscópio ótico, é possível verificar que existem algumas fissuras na amostra com um envelhecimento avançado. Ambas as faces das amostras foram estudadas, sendo que a face que foi exposta diretamente à radiação mostrou alterações claras. No entanto, a face colocada no lado contrário não era de fácil leitura possíveis alterações no material.

As figuras seguintes mostram a diferença entre a amostra base, a amostra com envelhecimento 600 h tanto na câmara de envelhecimento Q-Sun, assim como na estufa a 80 °C. Com o uso de diferentes objetivas, tanto a objetiva x10 como a objetiva x50.

Nas imagens obtidas é visível a diferença entre a amostra base e a amostra envelhecida durante 600 h, tanto na estufa como na câmara de envelhecimento.

Na análise das imagens obtidas através do microscópio ótico, é possível verificar um alisamento. Principalmente entre as Figura 4.15 e Figura 4.16, que possuem um intervalo de tempo de 600 h.

Fazendo uma análise qualitativa entre as Figura 4.15 e Figura 4.19 as fissuras demonstraram que a matriz constituinte do polímero está mais dispersa. Ocorre novamente este fenómeno entre as Figura 4.15 e Figura 4.17. Comparando as Figura 4.16 e Figura 4.20 é notório que a estrutura molecular parece estar desorganizada entre uma amostra sem qualquer tipo de envelhecimento e uma amostra que foi submetida a uma degradação térmica na estufa, que é justificável pela quebra de cadeias poliméricas do material.

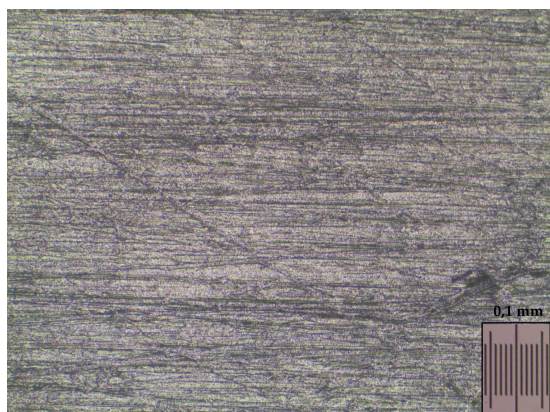


Figura 4.15 - Amostra base visualizada com objetiva x10

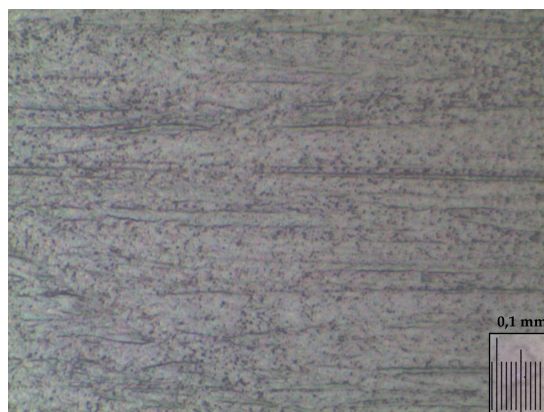


Figura 4.16 - Amostra base visualizada com a objetiva x50

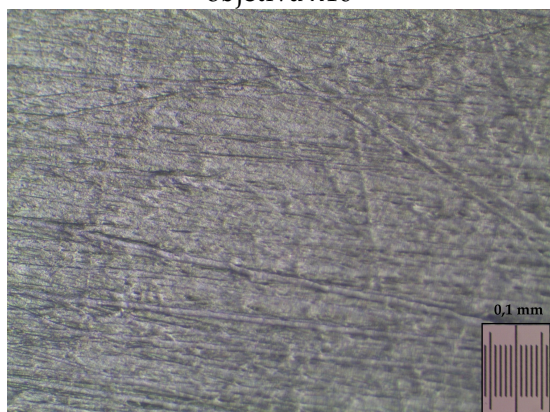


Figura 4.17 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na estufa a 80 °C, com a objetiva x10



Figura 4.18 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na estufa a 80 °C, com a objetiva x50

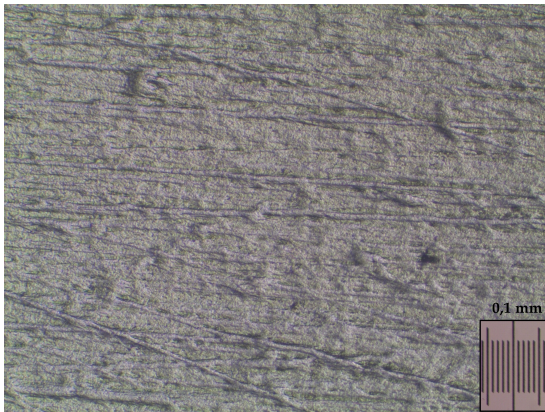


Figura 4.19 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na câmara Q-Sun, com objetiva x10

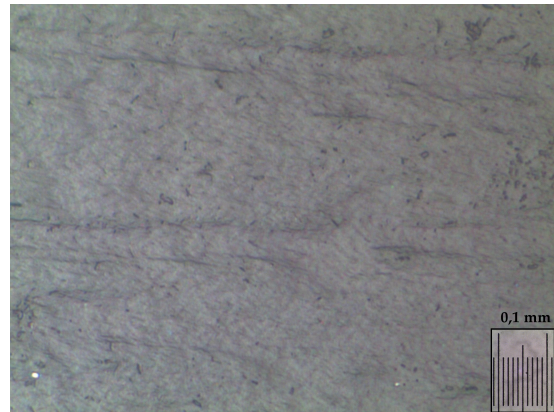


Figura 4.20 - Amostra com Envelhecimento 600 h, na câmara Q-Sun, com objetiva x50

Capítulo 5 - Conclusões e Trabalho Futuro

Neste capítulo é dado por terminado o presente trabalho, são tecidas as principais conclusões e propõem-se tarefas complementares e futuros trabalhos de desenvolvimento

5.1 Conclusões

Esta dissertação escrita é um resumo dos resultados obtidos decorrentes das várias experiências efetuadas, este trabalho decorreu entre o mês de Setembro 2016 e Julho 2017, no Departamento de Física no âmbito da dissertação para obtenção do grau de mestre em Engenharia Física.

Tendo em conta o objetivo principal deste trabalho, que consistia na comparação dos ensaios mecânicos com os ensaios elétricos. Sendo este objetivo sido atingido, conclui-se que é possível determinar eletricamente diferenças no efeito do envelhecimento do polímero, assim estes ensaios são complementares na análise deste polímero. Na análise mecânica a partir de um envelhecimento de 120 h é difícil concluir o que acontece no material, visto que as propriedades mecânicas acabam por estabilizar a partir das 120 h de envelhecimento, independentemente do método utilizado. No entanto nas medidas elétricas é possível retirar conclusões sobre a degradação do material.

Este material perde aproximadamente 38 % de ductilidade, no que diz respeito à sua capacidade de resiliência esta perda situa-se nos 36 %, por fim o material passa a ser muito menos tenaz na ordem dos 37 %. Conclui-se que este material torna-se menos duro e tenaz como efeito do envelhecimento, o que era expectável. Os ensaios elétricos são complementares aos ensaios mecânicos como se queria provar. Relativamente aos ensaios mecânicos estes são mais sensíveis a alterações iniciais do material, enquanto que as medições elétricas reagem a partir de um envelhecimento rondando as 300h.

Nos ensaios mecânicos são visíveis alterações no material até um envelhecimento de cerca de 120h, enquanto que nas medições elétricas em DC vemos alterações no comportamento do material a partir de 300h de envelhecimento.

No entanto, analisando a constante dielétrica medida em AC obtemos conclusões idênticas às dos ensaios mecânicos.

O material aumenta a condutividade quanto maior seja o tempo de envelhecimento, o que sugere que existe degradação do material e este é visível recorrendo apenas a medições eléctricas em corrente contínua. Este método torna mais fácil e menos destrutiva do que os ensaios mecânicos. Para a medição da corrente elétrica, apenas precisamos de um polímero e de um amperímetro para medir a corrente, não sendo necessário danificar material para testar as suas propriedades mecânicas.

Para melhorar este trabalho seria importante incrementar o tempo de envelhecimento acelerado, como por exemplo até 4000 h, tendo em conta a literatura estudada [49]. Ou ainda recorrendo a normas de envelhecimento diferentes, ou ainda utilizar os outros ciclos presentes na norma utilizada ASTM D2565.

De referir, que este é o primeiro estudo deste género sendo possível e esperado que exista progresso neste domínio.

5.2 Trabalho Futuro

Em relação a trabalho futuro, várias são as propostas, que por diversas razões não puderam ser efetuadas e que dariam complementaridade ao presente estudo: no que toca ao envelhecimento acelerado de polímeros. A meu ver, que deveriam ser efetuados um estudo semelhante para diferentes materiais, sejam blendas contendo ABS seja com poliuretano de baixa densidade ou alta densidade, seja com policarbonato ou ainda poliestireno. Realizar um estudo idêntico para um polímero semicristalino seria pertinente para perceber as diferenças entre os tipos de polímeros e qual o mais adequado a determinadas aplicações.

Seria interessante verificar qual o índice de fluidez ou o índice de amarelecimento, tanto do ABS como das restantes sugestões. Realizar um ensaio de impacto para este tipo de envelhecimento seria aliciante para perceber até que ponto o interior do habitáculo de um automóvel aquando de um acidente de automóvel ou de algum acontecimento que exija grande resistência do material.

Referências Bibliográficas

- [1] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, e T. J. A. Mélo, «Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes», *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 6, n. 2, pp. 127–139, 2011.
- [2] «Artigo Técnico - Comparação entre ABS, PC, PP - Ensaio de tração, dureza nos...» [Em linha]. Disponível em: <http://www.ebah.pt/content/ABAAAAGLkAG/artigo-tecnico-comparacao-entre-abs-pc-pp>.
- [3] M. S. A. Oliveira e E. Mec, *Projeto e Fabrico de Moldes e Ferramentas*. Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade de Aveiro, 2013.
- [4] P. Weiss, «La chimie des polymères», *Société Francoph. Biomateriaux Dent.*, p. 17, 2009.
- [5] «ABS | Textos Científicos». [Em linha]. Disponível em: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/abs>. [Acedido: 01-Jul-2017].
- [6] D. Becker, *Introdução aos materiais poliméricos*. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- [7] J. J. V. Cirino, P. Belletato, S. D. O. Dantas, L. Ribeiro, G. R. Ferreira, e H. F. Dos Santos, «Estrutura e propriedades de elipticinas», *Quim. Nova*, vol. 28, n. 1, pp. 30–36, 2005.
- [8] J. B. Mamani, «Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel», p. 184, 2009.
- [9] S. Ausset, «Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets déquipements électriques et électroniques», Université Sciences et Technologies Bordeaux, 2013.
- [10] X. Test, «Xenon Test».
- [11] «QUV TESTE DE INTEMPERISMO ACELERADO». [Em linha]. Disponível em: <http://www.q-lab.com/pt-br/products/quv-weathering-tester/quv>.
- [12] «Diferença entre UVA e UVB». [Em linha]. Disponível em: https://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet#Diff.C3.A9rence_entre_UV-A.2C_UV-B_et_UV-C.
- [13] D. De Polímeros, C. Hamilton, V. Renato, e A. Antunes, «Degradação de Polímeros».
- [14] A. B. Styrene, «LG ABS HI100H», 2015.
- [15] Steinwall, «ABS – acrylonitrile butadiene styrene.», 2003.
- [16] *The Sohio Acrylonitrile Process*. American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks.
- [17] R. J. F. Pinto, «Injeção e caracterização do comportamento mecânico de polímeros termoplásticos», p. 102, 2012.
- [18] «ABS | Types de polymères - Resinex». [Em linha]. Disponível em: <http://www.resinex.fr/types-de-polymeres/abs.html>. [Acedido: 01-Out-2016].
- [19] «Températures de transition vitreuses moyennes de polymères - Tg». [Em linha]. Disponível em: <http://www.atomer.fr/1/1a-Tg-temperature-transition-vitreuse.html>. [Acedido: 05-Jun-2017].
- [20] A. Boldizar e K. Möller, «Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing», *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 81, n. 2, pp. 359–366, 2003.
- [21] E. N. Ito, L. A. Pessan, E. Hage Jr., e J. A. Covas, «Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção», *Polímeros*, vol. 14, n. 2, pp. 83–92, 2004.
- [22] T. L. Hill, «Thermodynamics of adsorption», *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, p. 376, 1951.
- [23] «Adsorção - Física e química». [Em linha]. Disponível em: <http://www.estudopratico.com.br/adsorcao-fisica-e-quimica/>. [Acedido: 30-Jun-2017].
- [24] L. D. Serge Etienne, *Introduction à la physique des polymères*. 2012.
- [25] T. Mec, «Tecnologia Mecânica 1», pp. 1–65.
- [26] S. J. M. Langevin D., Grenet J., *Moisture sorption in PET influence on the thermokinetic parameters*.

- 1994.
- [27] M. C. Bastioli C., Romano G., «Water sorption and mechanical properties of dental composites», Novara, Italia, 1990.
 - [28] R. E. Park J.S., Park J-W., *Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogel*. 2001.
 - [29] E. Dumoulin, «Fabrication additive de pièces en polymères thermoplastiques hautes performances et en polyamide 12 par le procédé de frittage sélectif par laser», 1^{re} École nationale supérieure des mines de Paris Spécialité Sciences et Génie des matériaux, 2014.
 - [30] «ABS Material in General - Solidoodle Wiki». [Em linha]. Disponível em: <http://wiki.solidoodle.com/abs-general>. [Acedido: 02-Jun-2017].
 - [31] M. E. Mec, «Ensaio Mecânicos Dos Materiais», pp. 167–276.
 - [32] N. C. Heck, «Módulo de elasticidade ou de Young Uma mola de comprimento», *Introdução à Eng. Met.*, vol. 4–3, pp. 14–15.
 - [33] R. De Poisson, «O Coeficiente de Poisson», *Física Apl.*, p. 2006, 2006.
 - [34] B. Universidade de São Paulo, «Ensaio de tração», p. 2011, 2011.
 - [35] A. Garcia, J. A. Spim, e C. A. Dos Santos, «Ensaio dos materiais», p. 247, 2000.
 - [36] «Ensaio de Tração Tipos de máquinas universais 1 . 4 Realização do ensaio de tração no LPM – Laboratório de Propriedades Mecânicas 1 . 6 Medição da redução de área», pp. 1–145.
 - [37] «Tecnologia em polímeros - TECNOLOGIA EM POLÍMEROS». [Em linha]. Disponível em: <http://www.ebah.pt/content/ABAAAAiP4AD/tecnologia-polimeros?part=3>. [Acedido: 24-Jun-2017].
 - [38] Sebastião V. Canevarolo Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 1^a. São Paulo, 2007.
 - [39] «Permitividade elétrica de meios materiais». [Em linha]. Disponível em: <http://www.edukapa.net/FisicaNet/TabelasConstantes/Permitividadeeletrica.htm>. [Acedido: 08-Mai-2017].
 - [40] L. Alcácer, «Física do estado sólido», 2013.
 - [41] I. Standard, «ISO». [Em linha]. Disponível em: <http://www.iso.org/iso/fr/home/standards.htm>.
 - [42] A. Society, «ASTM». [Em linha]. Disponível em: https://www.astm.org/GLOBAL/images/What_is_ASTM_French.pdf.
 - [43] A. Society, «ASTM D4329: Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics», vol. 552.
 - [44] A. Society, «ASTM D2565: Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Outdoor Applications», 2008.
 - [45] I. Standard, «ISO 4892-2: Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources- Xenon-Arc lamps», 2013.
 - [46] I. Standard, «EN ISO 527-2: Determination of tensile properties of plastics», 1996.
 - [47] I. Standard, «EN ISO 527-1 - Plastics – Determination of tensile properties. Part 1: General principles», International Organization for Standardization, Geneva, 1996.
 - [48] A. Society, «ASTM G155-13: Standard Practice for Operating Xenon-Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials», 2013.
 - [49] E. M. S. Sanchez, M. M. C. Ferreira, e M. I. Felisberti, «Avaliação da Degradação Térmica e Fotooxidativa do ABS Automotivo», *Polímeros Ciência e Tecnol.*
 - [50] B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis, e A. J. Hill, «Thermal degradation of acrylonitrile – butadiene – styrene (ABS) blends», vol. 76, pp. 425–434, 2002.
 - [51] M. Amin e M. Salman, «AGING OF POLYMERIC INSULATORS (AN OVERVIEW)», vol. 13, 2006.
 - [52] Y. Feldman, A. Puzenko, e Y. Ryabov, «Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials», vol. 133, pp. 1–125, 2005.

- [53] A. G. P. Silva, «Propriedades térmicas», 2013.
- [54] D. José, D. M. Correia, D. Armando, S. Santos, D. Gabriela, e V. Silva, «Métodos para Determinação do Coeficiente de Difusão de COVs em Materiais de Construção – Estudo Comparativo – Resumo», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 2009.
- [55] T. Qu, «Cinética química equação de arrhenius».
- [56] K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier, 2002.
- [57] M. P. F. Graça, M. Saraiva, F. N. A. Freire, M. A. Valente, e L. C. Costa, «Electrical analysis of niobium oxide thin films», *Thin Solid Films*, vol. 585, n. 1, pp. 95–99, 2015.
- [58] J. E. d. Sousa, «Estudo Das Propriedades Elétricas De Vidros Oxifluoroboratos De Chumbo Pela Técnica De Espectroscopia De Impedância», Universidade de São Paulo: São Carlos., in Instituto de Física., p. 91, 2005.
- [59] and R. Y. Yuri,, F., P. Alexander,, «Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials, in Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems.», I. John Wiley & Sons, Ed. 2005, pp. 1–125.
- [60] J. M. F. Navarro, *El Vidrio*, Consejo Su. 1991.
- [61] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Third Edit. 1997.
- [62] «Annealing of plastics [SubsTech]». [Em linha]. Disponível em: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=annealing_of_plastics. [Acedido: 21-Jun-2017].
- [63] A. Society, «ASTM G151-10: Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources», 2010.

